



⑪ Publication number : **0 514 339 A1**

⑫

EUROPEAN PATENT APPLICATION

⑰ Application number : **92810350.6**

⑱ Date of filing : **11.05.92**

⑮ Int. Cl.⁵ : **C07D 491/044,**
C07D 491/147, A01N 43/90,
// (C07D491/044, 303:00,
221:00), (C07D491/147,
303:00, 235:00, 221:00)

⑳ Priority : **17.05.91 GB 9110679**

㉑ Date of publication of application :
19.11.92 Bulletin 92/47

㉒ Designated Contracting States :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE

㉓ Applicant : **SANDOZ LTD.**
Lichtstrasse 35
CH-4002 Basel (CH)

㉔ **BE CH DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT SE**

㉓ Applicant : **SANDOZ-PATENT-GMBH**
Humboldtstrasse 3
W-7850 Lörach (DE)

㉔ **DE**

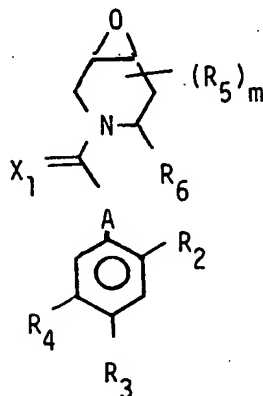
㉓ Applicant : **SANDOZ-ERFINDUNGEN**
Verwaltungsgesellschaft m.b.H.
Brunner Strasse 59
A-1235 Wien (AT)

㉔ **AT**

㉕ Inventor : **Seckinger, Karl**
Bergstrasse 19
W-7831 Riegel (DE)
 Inventor : **Milzner, Karlheinz**
Kannenfeldstrasse 27
CH-4056 Basle (CH)
 Inventor : **Kuhnen, Fred**
Zwoelfthauen 4
W-7858 Weil (DE)
 Inventor : **Mohanty, Sasank Sekhar**
Kehlstrasse 45
CH-5400 Baden (CH)

㉖ Novel arylaminocarbonyl compounds.

㉗ Arylaminocarbonyl compounds of the formula (I)

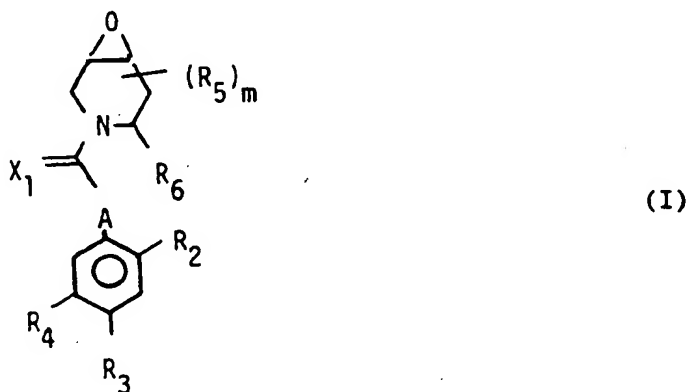


(I)

wherein R_{2-6} , X_1 , A and m are as defined in the disclosure, intermediates therefore, synthesis thereof, and the use of said compounds for the control of weeds are described.

This invention relates to novel arylaminocarbonyl compounds, intermediates therefore, synthesis thereof, and the use of said compounds for the control of weeds.

More particularly, one aspect of this invention relates to a compound of the formula (I)



20 wherein

R_2 is halo or hydrogen;

R_3 is halo, cyano or C_{1-4} alkyl;

R_4 is H; halo; NO_2 ; NH_2 ; CN; C_{1-8} alkyl optionally substituted by CN; C_{2-6} alkenyl optionally substituted by CN; C_{2-6} alkynyl; C_{2-6} alkoxycarbonyl(C_{1-4} alkyl, whereby the carbon atom of the alkyl group alpha to the alkoxy carbonyl group may be substituted with one more C_{2-6} alkoxycarbonyl groups or a cyano group; C_{2-6} alkoxycarbonyl(C_{1-4} alkoxy C_{1-4} alkyl; C_{2-6} alkoxycarbonyl(C_{2-6} alkenyl, whereby the alkenyl group is optionally substituted by halogen; C_{1-4} alkylthio C_{1-4} alkyl; C_{1-4} alkylsulfonyl(C_{1-4} alkyl; C_{1-4} alkylsulfonyl; C_{1-4} alkylsulfonyloxy; C_{1-4} alkoxy C_{1-4} alkoxy; $O(C_{1-4}$ alkylene) $_nR_7$; $S(C_{1-4}$ alkylene) $_nR_7$; $OCH(SR_8)COOR_9$; $NR_{10}R_{11}$; $COOR_{12}$; $C(O)NR_{13}R_{13'}$; $C(O)R_{14}$; or R_{15} ;

30 or R_3 and R_4 join together with the phenyl ring to form a bicyclic ring containing nine to ten ring atoms, one to three of said ring atoms optionally being selected from oxygen, nitrogen and sulfur, and optionally being substituted with one or more groups selected from C_{2-6} alkynyl, halo, oxo,

C_{1-4} alkylene- R_{16} , and C_{2-6} alkenyl and C_{1-8} alkyl which is itself optionally substituted by C_{2-6} alkoxycarbonyl, C_{1-4} alkoxy or CN;

R_5 is H, C_{1-4} alkyl; halogen; OH; C_{2-4} alkenyl; or oxo;

R_6 is COOH, COOW, COSW, $COON=CWW'$; $CONHSO_2W$; $CONHOCH_2COOW$; $COOCH_2OCOW$; $COOCHWOCOW'$; or $CONHOCH_2COOH$;

A is NH;

40 or A and R_6 join together to form $-N-C(X_2)-$ so oriented such that N is tied to the $C(X_1)$ moiety of formula (I);

R_7 is H; C_{1-4} alkyl, C_{2-6} alkenyl, C_{2-6} alkynyl, or C_{3-8} cycloalkyl, which hydrocarbonyl is unsubstituted or substituted by one or more halo or by CN; cyclopentanonyl; phenyl optionally substituted by $O-C_{1-4}$ alkylene- $COOR_8$; C_{2-6} alkanoyl; C_{2-6} alkoxycarbonyl wherein the alkoxy is optionally substituted by C_{1-4} alkylthio; $C(O)NR_8R_8'$; $C(=NOR_8)COOR_8'$; $P(O)(OR_8)OR_8'$; R_{15} ; $C(O)R_{15}$; or cyclopentoxycarbonyl;

R_8 and R_8' independently are C_{1-4} alkyl;

R_9 is C_{1-4} alkyl optionally substituted by one or more halo;

R_{10} is H or C_{1-4} alkyl;

50 R_{11} is H; C_{1-4} alkyl, optionally substituted by $P(O)(OR_8)R_8'$; C_{2-6} alkanoyl; C_{2-6} alkoxycarbonyl; or C_{2-6} alkoxycarbonyl(C_{1-4} alkyl;

R_{12} is $N=C_{2-8}$ alkylidene; or C_{1-4} alkyl optionally substituted by one or more groups selected from halo, C_{1-4} alkoxy, CN, tri(C_{1-4} alkyl)silyloxy, tri(C_{1-4} alkyl)silyl, C_{2-6} alkoxycarbonyl, $P(O)(OR_8)OR_8'$, C_{2-6} alkanoyloxy, and di(C_{1-4} alkyl)aminocarbonyloxy in which both alkyl groups may be tied together to form a saturated 5 to 6 membered heteroring optionally containing one further heteroatom selected from O, S and N, and in which any further N-heteroatom present may, depending on the hydrogenation degree of the heteroring, bear a hydrogen or a C_{1-4} alkyl group;

R₁₃ is H or C₁₋₄alkyl; and

R₁₃' is H, C₁₋₄alkyl optionally substituted by halo, C₁₋₄alkoxy, phenyl, CHO, C₂₋₆alkanoyl, C₁₋₄alkylsulfonyl, C₂₋₆alkoxycarbonylC₁₋₄alkyl or C₂₋₆alkoxycarbonylC₁₋₄alkoxy;

or R₁₃ and R₁₃' together form a 4 to 6 membered heteroring optionally containing one or two further heteroatoms selected from O, S and N, whereby, depending on the hydrogenation degree of the heteroring, any further N-heteroatom may bear hydrogen or be substituted by C₁₋₄alkyl;

R₁₄ is H or C₁₋₄alkyl;

R₁₅ is a heterocyclic ring having 5 or 6 ring atoms, one to three of said ring atom being selected from oxygen, sulfur and nitrogen, which ring is optionally substituted with one or more groups selected from C₁₋₄alkyl and C₂₋₆alkoxycarbonyl;

R₁₆ is tetrahydropyranyl, 5,6-dihydro-2H-thieryl, pyridyl, pyrazinyl, oxazolyl, or oxadiazolyl all of which are optionally substituted with C₁₋₄alkyl;

W and W' are independently C₁₋₆alkyl, C₂₋₆alkenyl, C₂₋₆alkinyl, or phenyl, each of which is optionally substituted by CN, C₁₋₄alkoxy or one or more halo;

X₁ and X₂ are independently O or S;

n is 0 or 1; and

m is 0 to 2.

Compounds of the formula (I) wherein A and R₆ join together are hereinafter referred to as hydantoins. Compounds of the formula (I) wherein A and R₆ do not join together are hereinafter referred to as ureas.

Any alkyl group in the compound of formula (I) may be branched or straight chain and preferably has one to four backbone carbon atoms.

Any alkenyl or alkynyl group may be either branched or straight chain and preferably has three to five backbone carbon atoms.

Any cycloalkenyl group preferably has five to six carbon ring atoms.

Any cycloalkyl group preferably has three to five carbon ring atoms.

Halo as used herein refers to fluoro, chloro, bromo and iodo, and unless otherwise noted preferably will be fluoro or chloro.

Where R₃ and R₄ join together with the phenyl ring to form a bicyclic ring, it is preferably an indanone; a benzazinone, particularly a quinolinone; a benzoxazinone; a benzodiazinone, particularly dihydroquinoxalinone; a benzothiazinone; a benzodioxane; a benzopyrane; a benzopyrone, particularly coumarin; a benzazole, particularly an indole, an indolone, an indazole, a benzotriazole, an isatine or a benzimidazolone; a benzoxazolone; a benzothiazolone; a benzofurane; or a benzdioxolane.

Where R₅ is halogen, it is preferably chlorine or fluorine, more preferably fluorine.

Where m is 2, each R₅ substituent may be the same or different.

R₂ is preferably chlorine or fluorine, more preferably fluorine.

R₃ is preferably bromine, chlorine, fluorine, methyl or cyano.

R₄ is preferably COOR₁₂, OR₇ or CONR₁₃R₁₃'; or R₃ and R₄ preferably join together to form a benzoxazinone optionally substituted by C₂₋₆alkinyl.

R₅ is preferably hydrogen or fluorine.

R₆ is preferably joins together with A to form -N-C(O)-.

R₇ is preferably C₁₋₄alkyl, C₂₋₆alkenyl or C₂₋₆alkinyl.

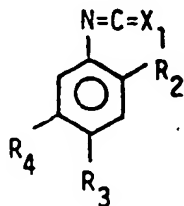
R₁₂ is preferably C₁₋₄alkyl optionally substituted by halo or CN.

R₁₃ is preferably H.

R₁₃' is preferably C₁₋₄alkyl optionally substituted by halo.

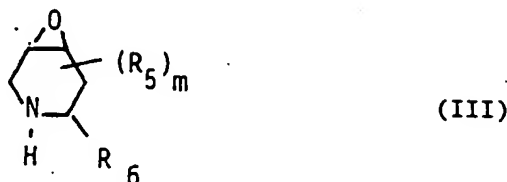
X₁ and X₂ are preferably O.

Urea compounds of the formula (I) may be prepared by reacting a compound of the formula (II)



(II)

wherein R_{2-4} and X_1 are as previously defined, with a compound of the formula (III)



10 wherein R_{5-8} and m are as previously defined.

This reaction may be carried out in an inert solvent such as toluene, diethylether or methylene chloride at a temperature ranging from 0 - 100°C, preferably at or near ambient temperature. The desired end-product is isolated and purified according to known techniques, for example, by evaporation of solvent, chromatography and extraction.

15 Compounds of the formula (II) are either known or can be prepared from known compounds following procedures analogous to those known in the art.

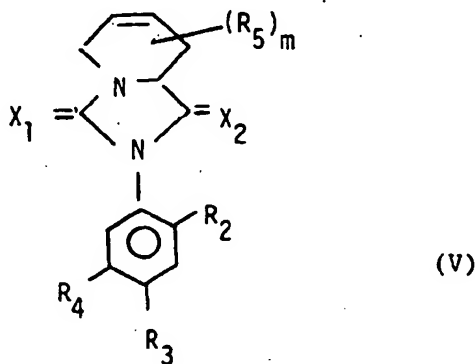
Compounds of the formula (III) are believed to be novel and form a further aspect of the invention of this application. Compounds of the formula III may be prepared by reacting a compound of the formula (IV)



25 wherein R_5 , R_6 and m are as previously defined, with an epoxide forming agent. Suitable such epoxide forming agents include those known to those skilled in the art, e.g., H_2O_2 , $t-BuO_2H$, NBS, $NaBO_3$, aliphatic or aromatic peroxyacids such as peroxyacetic acid and peroxytrifluoroacetic acid or e.g. *m*-chloroperbenzoic acid. This epoxidation reaction may be carried out under conditions known in the art.

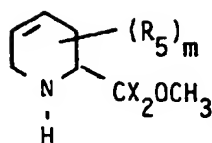
30 Compounds of the formulae (IV) are either known or can be prepared from known compounds following procedures analogous to those known in the art.

Hydantoin compounds of the formula (I) may be prepared by reacting the compound of formula (V)



40 wherein R_{2-6} , X_1 , X_2 and m are as previously defined, with an epoxide forming agent, as previously described, under conditions typical for epoxidation reactions, as previously described.

45 Compounds of the formula (V) may be prepared by reacting a compound of the formula (II) hereinabove defined with a compound of the formula (IVa)



(IVa)

wherein X_2 , R_5 and m are as previously defined.

This condensation reaction is preferably carried out in an inert solvent such as toluene. Condensation is facilitated by the presence of a nucleophilic agent such as a tertiary amine, e.g., a tri(alkyl)amine such as tri(ethyl)amine. Suitable reaction temperatures range from room to reflux temperature, and preferably is at or near ambient temperature. The desired end-product is isolated and purified according to known techniques, for example, by evaporation of solvent, filtration and crystallization.

Compounds of the formulae (IVa) are known or can be prepared from known compounds following procedures analogous known procedures.

The compounds of formula (I) are effective in controlling the growth of plants. By plants it is meant germinating seeds, merging seedlings and established vegetation including underground portions. In particular, the compounds are useful as herbicides as indicated by causing damage to both monocotyledoneous and dicotyledoneous plants in various standard evaluations for determining such effects. The herbicidal effects are exhibited both pre- and post-emergence the plants. Such herbicidal effects indicate that the compounds of formula (I) are particularly of interest in combatting weeds (unwanted plants).

The compounds of the formula (I) are indicated mainly to be stronger acting against dicotyledoneous plants than monocotyledoneous plants. Relatively less toxicity towards crops than towards weeds is further indicated. Hence, the compounds are of particular interest as selective herbicides to combat weeds in a crop locus, particularly as locus of a crop such as, for example, sugarbeet, sunflower, cotton soybean, corn and wheat.

The present invention therefore also provides a method of combatting weeds in a locus which comprises applying to the weeds or their locus a herbicidally effective amount of a compound of the invention. When selective action is desired in crop locus, the amount applied will be sufficient to combat weeds without substantially damaging the crop.

For general herbicidal as well as selective herbicidal use of the compounds of the invention, the particular amounts to be applied will vary depending upon recognized factors such as the compound employed, the plants primarily in the locus, the timing, mode and formulation in application, the various conditions of treatment such as soil and weather and the like. However, in general, satisfactory results in weed control are usually obtained upon application of the compounds of the invention at a rate in the range of from 0.01 to 5 kg/hectare, more usually 0.02 to 1 kg/hectare, and preferably 0.02 to 0.5 kg/hectare, the application being repeated as necessary. When used in crops, the application usually will not exceed about 1 kg/hectare, and is usually in the range of 0.01 to 0.5 kg/hectare.

For practical use as herbicides, the compounds of formula (I) may be and are preferably employed in herbicidal compositions comprising a herbicidal effective amount of the compound and an inert carrier which is agriculturally acceptable in the sense of not, by reason of its presence, poisoning the agricultural environment including the immediate soil of application or any crops present therein or otherwise being unsafe for application. Such compositions of formulations may contain 0.01% to 99% by weight of active ingredient, from 0 to 20% by weight of agriculturally acceptable surfactants and 1 to 99.99% by weight of the inert carrier. Higher ratios of surfactant to active ingredient are sometimes desirable and are achieved by incorporation into the formulation or by tank mixing. Application forms of composition typically contain between 0.01 and 25% by weight of active ingredient, but lower or higher levels of active ingredient can, of course, be present depending on the intended use and the physical properties of the compound. Concentrate forms of composition intended to be diluted before use generally contain between 2 and 90%, preferably between 10 and 80% by weight of active ingredient.

Useful compositions or formulations of the compounds of the invention include dusts, granules, pellets, suspension concentrates, wettable powders, emulsifiable concentrates and the like. They are obtained by conventional manner, e.g. by mixing the compounds of the invention with the inert carrier. More specifically, liquid compositions are obtained by mixing the ingredients, fine solid compositions by blending and, usually grinding, suspensions by wet milling and granules and pellets by impregnating or coating (preformed) granular carriers with the active ingredient or by agglomeration techniques.

For example, dusts can be prepared by grinding and blending the active compound with a solid inert carrier such as talc, clay, silica and the like. Granular formulations can be prepared by impregnating the compound, usually dissolved in a suitable solvent, onto and into granulated carriers such as the attapulgitites or the vermiculites, usually of a particle size range of from about 0.3 to 1.5 mm. Wettable powders, which can be dispersed

in water or oil to any desired concentration of the active compound, can be prepared by incorporating wetting agents into concentrated dust compositions.

Alternatively, the compounds of the invention may be used in micro-encapsulated form.

Agriculturally acceptable additives may be employed in the herbicidal compositions to improve the performance of the active ingredient and to reduce foaming, caking and corrosion.

Surfactant as used herein means agriculturally acceptable material which imparts emulsifiability, spreading, wetting, dispersibility or other surface-modifying properties. Examples of surfactants are sodium lignin sulphonate and lauryl sulphate.

Carriers as used herein mean a liquid or solid material used to dilute a concentrated material to a usable or desirable strength. For dusts or granules it can be e.g. talc, kaolin or diatomaceous earth, for liquid concentrate forms, a hydrocarbon such as xylene or an alcohol such as isopropanol; and for liquid application forms, e.g. water or diesel oil.

The compositions of this application can also comprise other compounds having biological activity, e.g. compounds having similar or complementary herbicidal activity or compounds having antidotal, fungicidal or insecticidal activity.

Typical herbicidal composition, according to this invention, are illustrated by the following Examples A, B and C in which the quantities are in parts by weight.

EXAMPLE A

Preparation of a Dust

10 Parts of a compound of formula (I) and 90 parts of powdered talc are mixed in a mechanical grinder-blender and are ground until a homogeneous, free-flowing dust of the desired particle size is obtained. This dust is suitable for direct application to the site of the weed infestation.

EXAMPLE B

Preparation of Wettable Powder

25 Parts of a compound of formula (I) are mixed and milled with 25 parts of synthetic fine silica, 2 parts of sodium lauryl sulphate, 3 parts of sodium ligninsulphonate and 45 parts of finely divided kaolin until the mean particle size is about 5 micron. The resulting wettable powder is diluted with water before use to a spray liquor with the desired concentration.

EXAMPLE C

Preparation of Emulsifiable Concentrate (EC)

13.37 Parts of a compound of formula (I) are mixed in a beaker with 1.43 parts of Toximul 360A (a mixture of anionic and non-ionic surfactants containing largely anionic surfactants), 5.61 parts of Toximul 360A (a mixture of anionic and non-ionic surfactants containing largely non-ionic surfactants), 23.79 parts of dimethylformamide and 55.8 parts of Tenneco 500-100 (predominantly a mixture of alkylated aromatics such as xylene and ethylbenzene) until solution is effected. The resulting EC is diluted with water for use.

FINAL COMPOUNDS

Unless otherwise indicated, temperatures herein stated are in Celsius.

Example 1:

1-[[[4-chloro-2-fluoro-5-isopropoxyphenyl]amino]carbonyl-4,5-epoxy-2-piperidinecarboxylic acid-methyl ester

To a stirred solution of 0.91 g (0.0058 mol) of 4,5-epoxy-2-piperidinecarboxylic acid-methyl ester in 30 ml of dry toluene are added dropwise without cooling 1.33 g (0.0058 mol) of 4-chloro-2-fluoro-5-isopropoxy-phenyl isocyanate, dissolved in 50 ml of dry toluene.

When the addition is complete the reaction solution is stirred an additional four hours at room temperature

and is then evaporated to dryness.

The residual syrup is chromatographed on a silica gel column.

Elution with diethyl ether-hexane 1:1 affords the title compound as a yellowish viscous oil. $R_f = 0,51$ on silica gel with ethyl acetate-hexane 1:1 (Compound 1.2, Table A).

5 Analogous to the procedure set forth in Example A, the compounds of Table 1 are obtained.

Example 2:

10 **2-chloro-4-fluoro-5-(hexahydro-1,3-dioxo imidazo[1,5a]6,7-epoxy pyridin-2(3H)-yl)-benzoic acid-1-methylethylester**

To the well stirred mixture of 2,75 g (0,0057 mol) of 2-chloro-4-fluoro-5-(4,5,8,8a-tetrahydro-1,3-dioxoimidazo-[1,5a]pyridine-2(3H)-yl)-benzoic acid-1-methylethylester, 1,3 g (0,015 mol) of NaHCO_3 and 50 ml of methylene chloride (CH_2Cl_2) is added dropwise, without cooling, the dried (Na_2SO_4) solution of 1,65 g of m-chloroperbenzoic acid (80 %; 0,0076 mol) in 50 ml of dry CH_2Cl_2 .

15 After being kept at ambient temperature for three days, the reaction mixture is washed with 100 ml of water which contains 1,5 g of NaHSO_3 .

Then the organic layer is separated, washed with water (100 ml), dried (Na_2SO_4) and evaporated in vacuo.

The residue is chromatographed on a silica gel column.

20 Elution with diethyl ether - hexane 1:1 affords the title compound as a white amorphous solid, which is homogeneous by TLC. $R_f = 0,28$ on silica gel with ethyl acetate-hexane 1:1 (Ex. No. 2.83, Table 2).

Following procedures analogous to Example B, the compounds of Table 2 are obtained.

25

30

35

40

45

50

55

TABLE 1 - Compounds of the formula I wherein A is NH and X₁ is O

PART A

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) ^a	m.p. or Rf on silica gel
1.1	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	COOH	H	
1.2	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	COOCH ₃	H	0.51; ethylacetate:hexane 1:1
1.3	F	Cl	OCOCH ₃	COOCH ₃	H	
1.4	F	Cl	OSO ₂ CH ₃	COOCH ₃	H	
1.5	Cl	Cl	OC ₃ H ₇ -i	COOCH ₃	H	
1.6	H	Cl	H	COOH	H	
1.7	F	Cl	Br	COOCH ₃	H	
1.8	F	Cl	I	"	H	
1.9	F	Cl	Cl	"	H	
1.10	F	Cl	CN	"	H	
1.11	F	Cl	OCH ₂ C≡CH	"	H	
1.12	F	Cl	OC ₃ H ₇ -n	"	H	
1.13	F	Cl	OCH ₂ CH ₃	"	H	
1.14	F	Cl	OCH ₃	"	H	
1.15	F	Cl	O-cyclopentyl	"	H	
1.16	F	Cl	OCH ₂ CH=CHCH ₃	"	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
1.17	F	Cl	OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	COOCH ₃	H	
1.18	F	Cl	OCH(CH ₃)CH=CH ₂	"	H	
1.19	F	Cl	OCH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	"	H	
1.20	F	Cl	OCH ₂ C(Br)=CH ₂	"	H	
1.21	F	Cl	OCH ₂ CH=CH-Br	"	H	
1.22	F	Cl	OCH ₂ CH=CH-COOCH ₃	"	H	
1.23	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	COOC ₃ H ₇ -i	H	
1.24	F	Cl	"	COOCH ₂ CH=CH ₂	H	
1.25	F	Cl	"	COOCH ₂ C≡CH	H	
1.26	F	Cl	"	COOC(CH ₃)HOCOCH ₃	H	
1.27	F	Cl	"	COOCH ₂ OCOCH ₃	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _m	m.p. or Rf on silica gel
1.28	F	Cl	"	COON=C(CH ₃) ₂	H	
1.29	F	Cl	"	CONHOCH ₂ COOCH ₃	"	
1.30	F	Cl	"	CONHSO ₂ -phenyl	"	
1.31	F	Cl	"	COSCH ₂ CH ₃	"	
1.32	F	CH ₃	"	COOCH ₃	"	
1.33	F	CN	"	"	"	
1.34	F	CN	COOC ₄ H ₉ -S	"	"	
1.35	F	Cl	CH ₂ SCH ₃	"	"	
1.36	F	Cl	CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"	
1.37	F	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ -i	"	"	
1.38	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	"	8-OH	
1.39	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	COOCH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	
1.40	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	COOCH ₃	2-CH ₃	
1.41	F	Cl	"	"	6-CH ₃	
1.42	F	Cl	"	"	4(5)-CH ₃ ⁽¹⁾	
1.43	F	Cl	"	"	4(5)-CH ₂ CH ₃ ⁽¹⁾	
1.44	F	Cl	"	"	4(5)Cl ⁽¹⁾	
1.45	F	Cl	"	"	8-F	
1.46	F	Cl	"	"	3,6-(CH ₃) ₂	
1.47	F	Cl	"	"	4,6,6-(CH ₃) ₃	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or R _f on silica gel
1.48	F	Cl	OC(CH ₃)C≡CH	COOCH ₃	H	
1.49	F	Cl	OCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	COOCH ₃	H	
1.50	F	Cl	OCH ₂ -phenyl	"	H	
1.51	F	Cl	OCH(CH ₃)phenyl	"	H	
1.52	F	Cl	OCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	"	H	
1.53	F	Cl	OCH ₂ C(O)CH ₃	"	H	
1.54	F	Cl	OCH ₂ CH=CH ₂	"	H	
1.55	F	Cl	OCH ₂ CH=CHCl	"	H	
1.56	F	Cl	OCH ₂ CH(Cl)=CH ₂	"	H	
1.57	F	Cl	OCH ₂ -(2,2-di-Cl-cyclopropyl)	"	H	
1.58	F	Cl	OCH ₂ (2-Cl-cyclopropyl)	"	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
1.59	F	Cl	OCH ₂ -cyclopropyl		COOCH ₃	H	
1.60	F	Cl	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃		"	H	
1.61	F	Cl	OCH ₂ -(tetrahydrofuran-2-yl)		"	H	
1.62	F	Cl	OCH ₂ -(tetrahydropyran-2-yl)		"	H	
1.63	F	Cl	OCH ₂ -(5,6-dihydro-2-H-thiin-3-yl)		"	H	
1.64	F	Cl	OCH ₂ -C(=NOCH ₃)COOC ₂ H ₅		"	H	
1.65	F	Cl	OCH ₂ (1,3-dioxolan-2-yl)		"	H	
1.66	F	Cl	OCH ₂ -(1,3-dithiolan-2-yl)		"	H	
1.67	F	Cl	OCH ₂ -CO-(1,4-oxazin-4-yl)		"	H	
1.68	F	Cl	OCH ₂ COOC ₅ H ₁₁ -n		"	H	
1.69	F	Cl	O-(2-oxo-cyclopentyl)-1		"	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	m.p. or Rf on silica gel
1.70	F	Cl	OP(O)(OCH ₃) ₂	COOCH ₃	H
1.71	F	Cl	OCH(SCH ₃)-COOCH ₂ CH ₂ Cl	"	H
1.72	F	Cl	OCH ₂ P(O)(OCH ₂ CH ₃) ₂	"	H
1.73	F	Cl	OCH ₂ CF ₃	"	"
1.74	F	Cl	OCHP ₂	"	H
1.75	F	Cl	OCH ₂ COOCyclopentyl	"	H
1.76	F	Cl	OCH ₂ -(1-pyrazolyl)	"	H
1.77	F	Cl	4-[C ₂ H ₅ OOC-CH(CH ₃)-O]phenoxy	"	H
1.78	F	Cl	OCH ₂ -(thien-2-yl)	"	H
1.79	F	Cl	OCH(CH ₃)-(3-CH ₃ -1,2,4-oxadiazol-5-yl)	"	H
1.80	F	Cl	SC ₃ H ₇ -1	"	H
1.81	F	Cl	SCH ₂ C≡CH	COOCH ₃	H

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or R _f on silica gel
1.82	F	Cl	SCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	
1.83	F	Cl	SCH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	"	H	
1.84	F	Cl	SCH ₂ -phenyl	"	H	
1.85	F	Cl	S-(tetrahydro-pyran-2-yl)	"	H	
1.86	F	Cl	NCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	
1.87	F	Cl	N(CH ₃) ₂	"	H	
1.88	F	Cl	N-(CH ₃)-COOCH ₂ CH ₃	"	H	
1.89	F	Cl	NHCOCH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	"	H	
1.90	F	Cl	NHCH(C ₂ H ₅)-P(O)(C ₂ H ₅)(OC ₂ H ₅)	"	H	
1.91	F	Cl	COOC ₃ H ₇ -i	"	H	
1.92	P	Cl	COOCH(CH ₂ F) ₂	"	H	
1.93	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	H	
1.94	F	Cl	COON=C(CH ₃) ₂	"	H	
1.95	F	Cl	COOCH ₂ F	"	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
1.96	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	COOCH ₃	H	
1.97	F	Cl	COOCH ₂ Si(CH ₃) ₃	"	H	
1.98	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ P(O)(OCH ₃) ₂	"	H	
1.99	F	Cl	COOCH(CH ₃)CH ₂ Si(CH ₃) ₃	"	H	
1.100	P	Cl	COOCH(C ₂ H ₅)P(O)(OCH ₃) ₂	"	H	
1.101	F	Cl	COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	
1.102	F	Cl	COOCH ₂ OCOCH ₃	"	H	
1.103	F	Cl	COOCH(CH ₃)OCO-piperidin-1-yl	"	H	
1.104	P	Cl	CON(CH ₃) ₂	"	H	
1.105	F	Cl	CON(CH ₃)OCH ₃	"	H	
1.106	F	Cl	CONHSO ₂ CH ₃	"	H	
1.107	F	Cl	CONHOCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
1.108	F	Cl	CONHCH ₂ COOC ₂ H ₅	COOCH ₃	H	
1.109	F	Cl	CHO	"	H	
1.110	F	Cl	COOCH ₃	"	H	
1.111	F	Cl	4-(C ₂ H ₅ COO)-1,3-dioxolan-2-yl	"	H	
1.112	F	Cl	2-CH ₃ -1,3-dioxolan-2-yl	"	H	
1.113	F	Cl	4,4-di-CH ₃ -(4,5-dihydrooxazol-2-yl)	"	H	
1.114	F	Cl	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	H	
1.116	F	Cl	CH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	
1.117	F	Cl	CH ₂ C(CN)(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	"	H	
1.118	F	Cl	CH ₂ C-(CH ₃)(COOC ₂ H ₅) ₂	"	H	
1.119	F	Cl	CH ₂ OCH ₃	"	H	
1.120	F	Cl	CH ₂ OCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	

Example	R ₂	R ₃	R ₄	R ₆	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
1.121	F	Cl	CH ₂ NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	COOCH ₃	H	
1.122	F	Cl	CH ₂ CH ₂ CN	"	H	
1.123	F	Cl	CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	"	H	
1.124	F	Cl	CH ₂ CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	"	H	
1.125	F	Cl	CH=CH-CN	"	H	
1.126	F	Cl	CH=CH-COOC ₂ H ₅	"	H	
1.127	F	Cl	CH=C(Br)-COOC ₂ H ₅	"	H	

Part B: Compounds of the formula I wherein A is NH, X₁ is O, ■ is 0 and the moiety 2-R₂-4-R₃-5-R₄-phenyl is represented below as Ar.

Ex. No.	Ar	R ₆	m.p. or Rf on silica gel
1.128	5-F-indan-1-on-6-yl	COOCH ₃	
1.129	4-(C ₂ H ₅ OCOCH ₂)-7-F-Ar ₁ ⁽³⁾	"	
1.130	(CH ₃ OCH ₂)-7-F-Ar ₁	"	
1.131	4-(CNCH ₂)-7-F-Ar ₁	"	
1.132	4-CH ₃ -7-F-Ar ₁	"	
1.133	4-allyl-7-F-Ar ₁	"	
1.134	4-CH ₂ -(tetrahydropyran-4-yl)-7-F-Ar ₁	"	
1.135	4-CH ₂ -(5,6-dihydro-2H-thiin-3-yl)-7-F-Ar ₁	"	
1.137	4-CH ₂ -(2-pyrazinyl)-7-F-Ar ₁	"	

Ex. No.	Ar	R ₆	m.p. or R _f on silica gel
1.138	2,2,5-tri-F-benzo[d]-dioxole-6-yl	COOCH ₃	
1.139	4-CH ₃ -7-F-benzo[e]-1,3-dioxine-6-yl	"	
1.140	4-(2-propynyl)-7-F-benzo[b]-1,4-thiazin-3-on-6-yl	"	
1.141	4-(2-propynyl)-7-F-Ar ₁	"	
1.142	1-(2-propynyl)-6-F-Ar ₂ ⁽⁴⁾	"	
1.143	1-allyl-6-F-Ar ₂	"	
1.144	1-(2-propynyl)-6-F-Ar ₃ ⁽⁵⁾	"	
1.145	1-allyl-6-F-Ar ₃	"	
1.146	1-allyl-6-F-quinoline-2(1H)-on-7-yl	"	
1.147	3-(2-propynyl)-6-F-benzo[d]-1,3-oxazole-2(3H)-on-5-yl	"	
1.148	4-(1,2-oxazole-3-yl-CH ₂)-7-F-Ar ₁	"	

Ex. No.	Ar	R ₆	m.p. or R _f on silica gel
1.149	4-(5-CH ₃ -1,2,4-oxadiazol-3-yl-CH ₂)-7-F-Ar ₁	COOCH ₃	
1.150	3-(1,2-oxazole-3-yl-CH ₂)-6-F-Ar ₄ ⁽⁶⁾	"	
1.151	3-(2-pyridyl-CH ₂)-6-F-Ar ₄	"	
1.152	5-F-2,3-dihydro-benzo[b]furan-6-yl	"	
1.153	5-F-1-CH ₃ -indol-6-yl	"	
1.154	1-(2-propynyl)-5-F-benzo[d]pyrazol-6-yl	"	
1.155	1-(2-propynyl)-5-F-benzo[d]-1,2,3-triazol-6-yl	"	
1.156	1-allyl-5-F-1,3-dihydro-indol-2-on-6-yl	"	
1.157	5-F-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-on-6-yl	"	

Ex. No.	Ar	R ₆	m.p. or R _f on silica gel
1.158	5-F-benzo[d]imidazol-2(1H,3H)-on-6-yl	"	
1.159	5-F-1-(2-propynyl)-1H-indol-2,3-dion-6-yl	"	
1.160	6-P-chroman-7-yl	COOCH ₃	
1.161	6-F-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-dioxin-7-yl	"	
1.162	6-F-1-(2-propynyl)-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-on-7-yl	"	
1.163	7-P-4-isopropyl-chromen-2-on-6-yl	COOCH ₃	

TABLE 2 - Compounds of the formula I wherein A and R₆ join together to form -N(CX₂)
 - so oriented such that N is tied to the C(X₁) moiety of formula I

PART A

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁	X ₂	(R ₅) _n silical gel	m.p. or Rf on
2.1	Cl	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	O	H	
2.2	F	Cl	OH	O	O	H	
2.3	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	O	H	100-102°
2.4	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	S	O	H	
2.5	F	Cl	OCH ₃	O	O	H	141-142°
2.6	F	Cl	OCH ₂ CN	O	O	H	
2.7	F	Cl	OCH(CH ₃)-C≡CH	O	O	H	121-123°
2.8	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	S	S	H	
2.9	F	Cl	I	O	O	H	
2.10	F	Cl	Cl	O	O	H	
2.11	F	Cl	CN	O	O	H	

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) = m.p. or Rf on
2.12	F	Cl	OSO ₂ CH ₃	O	H
2.13	F	Cl	OCH ₂ C≡CH	O	H
2.14	F	Cl	OC ₃ H ₇ -n	O	H
2.15	F	Cl	OCH ₂ CH ₃	O	H
2.16	F	Cl	O-cyclopentyl	O	H
2.17	F	Cl	OCOOCH ₃	O	H
2.18	F	Cl	OCH ₂ CH=CHCH ₃	O	H
2.19	F	Cl	OCH(CH ₃)CH=CH ₂	O	H
2.20	F	Cl	OCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	O	H
2.21	F	Cl	COOC ₃ H ₇ -i	O	OXO
2.22	F	Cl	OCH ₂ C(Br)=CH ₂	O	H
2.23	F	Cl	OCH ₂ CH=CH-Br	O	H
2.24	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	OXO
2.25	F	CN	OC ₃ H ₇ -i	O	H
2.26	F	CN	COOC ₄ H ₉ -sec	O	H

162°

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂ (R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
2.27	F	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	O	H
2.28	F	Cl	CH ₂ SCCH ₃	O	H
2.29	F	Cl	CH ₂ SO ₂ CH ₃	O	H
2.30	F	Cl	SO ₂ C ₃ H ₇ -i	O	H
2.31	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	H
2.32	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	8-OH
2.33	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	5-CH ₃
2.34	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	6(7)-CH ₃
2.35	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	6(7)-C ₂ H ₅
2.36	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	6(7)-Cl
2.37	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	8-F
2.38	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	5,8-(CH ₃) ₂
2.39	F	Cl	OC ₃ H ₇ -i	O	5,5,7-(CH ₃) ₃
2.40	F	Cl	OCH(CH ₃)COOCH ₃	O	H
2.41	F	Cl	OCH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃		
2.42	F	Cl	OCH ₂ -phenyl	O	H
2.43	F	Cl	OCH(CH ₃)-phenyl	O	H

Ex. No. R_2 R_3 R_4 $X_1 = X_2$ $(R_5)_n$ m.p. or Rf on silica gel

2.44	F	Cl	OC(CH ₃)H-CH ₂ OCH ₃	O	H	
2.45	F	Cl	OCH ₂ C(O)CH ₃	O	H	
2.46	F	Cl	OCH ₂ CH=CH ₂	O	H	
2.47	F	Cl	OCH ₂ CH=CHCl	O	H	
2.48	F	Cl	OCH ₂ CH(Cl)=CH ₂	O	H	
2.49	F	Cl	OCH ₂ -(2,2-diCl-cyclopropyl)	O	H	
2.50	F	Cl	OCH ₂ -(2-Cl-cyclopropyl)	O	H	
2.51	F	Cl	OCH ₂ -cyclopropyl	O	H	
2.52	F	Cl	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	O	H	
2.53	F	Cl	OCH ₂ -(2-tetrahydrofuryl)	O	H	
2.54	F	Cl	OCH ₂ -(2-tetrahydropyranyl)	O	H	

Ex. No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
2.55	F	Cl	Cl	OCH ₂ -(2H-5,6-dihydrothiin-3-yl)	O	H	
2.56	F	Cl	Cl	OCH ₂ -C(=NOCH ₃)-COOC ₂ H ₅	O	H	
2.57	F	Cl	Cl	OCH ₂ -(1,3-dioxolan-2-yl)	O	H	
2.58	F	Cl	Cl	OCH ₂ -(1,3-dithiolan-2-yl)	O	H	
2.59	F	Cl	Cl	OCH ₂ -CO-(1,4-oxazin-4-yl)	O	H	
2.60	F	Cl	Cl	OCH ₂ COOC ₅ H ₁₁ -n	O	H	
2.61	F	Cl	Cl	O-(2-oxo-cyclopentyl)	O	H	
2.62	F	Cl	Cl	OP(O)(OCH ₃) ₂	O	H	

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
2.63	F	Cl	OCH(SCH ₃)-COOCH ₂ CH ₂ Cl	O	H	
2.64	F	Cl	OCH ₂ P(O)(OCH ₂ CH ₃) ₂	O	H	
2.65	F	Cl	OCH ₂ CF ₃	O	H	
2.66	F	Cl	OCHF ₂	O	H	
2.67	F	Cl	OCH ₂ COO(cyclopentyl)	O	H	
2.68	P	Cl	OCH ₂ -(1-pyrazolyl)	O	H	
2.69	F	Cl	4-[C ₂ H ₃ OOCH-CH(CH ₃)-O]phenoxy	O	H	
2.70	F	Cl	OCH ₂ -(2-thienyl)	O	H	

Ex.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
2.71	F	Cl	OCH(CH ₃)-(3-CH ₃ -1,2,4-oxadiazol-5-yl)	O	H	
2.72	F	Cl	SC ₃ H ₇ -1	O	H	
2.73	F	Cl	SCH ₂ C≡CH	O	H	
2.74	F	Cl	SCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.75	F	Cl	SCH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	O	H	
2.76	F	Cl	SCH ₂ -phenyl	O	H	
2.77	F	Cl	S-(tetrahydro-2-pyranyl)	O	H	
2.78	F	Cl	NCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.79	F	Cl	N(CH ₃) ₂	O	H	

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or R _f on silica gel
2.80	F	Cl	N-(CH ₃)COOCH ₂ CH ₃	O	H	
2.81	F	Cl	NHCOCH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	O	H	
2.82	F	Cl	NHCH(C ₂ H ₅)-P(O)(C ₂ H ₅)(OC ₂ H ₅)	O	H	
2.83	F	Cl	COOC ₃ H ₇ -i	O	H	127-128°; 0.28, ethylacetate:hexane 1:1
2.84	F	Cl	COOCH(CH ₂ F) ₂	O	H	123-125°
2.85	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	O	H	
2.86	F	Cl	COON=C(CH ₃) ₂	O	H	
2.87	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ F	O	H	135-136°
2.88	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	O	H	
2.89	F	Cl	COOCH ₂ Si(CH ₃) ₃	O	H	
2.90	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ P(O)(OCH ₃) ₂	O	H	
2.91	F	Cl	COOCH(CH ₃)CH ₂ Si(CH ₃) ₃	O	H	

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or R _f on silica gel
2.92	F	Cl	COOCH(C ₂ H ₅)P(O)(OCH ₃) ₂	O	H	
2.93	F	Cl	COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.94	F	Cl	COOCH ₂ OCOCH ₃	O	H	
2.95	F	Cl	COOCH(CH ₃)OCO-piperidin-1-yl	O	H	
2.96	F	Cl	CON(CH ₃) ₂	O	H	
2.97	F	Cl	CON(CH ₃)(OCH ₃)	O	H	
2.98	F	Cl	CONHSO ₂ CH ₃	O	H	
2.99	F	Cl	CONHOCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.100	F	Cl	CONHCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.101	F	Cl	CHO	O	H	
2.102	F	Cl	COCH ₃	O	H	

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
2.103	F	Cl	4-COOC ₂ H ₅ -1,3-dioxolan-2-yl	O	H	
2.104	F	Cl	2-CH ₃ -1,3-dioxolan-2-yl	O	H	
2.105	F	Cl	4,4-di(CH ₃)-4,5-di-hydro-1,3-oxazol-2-yl	O	H	
2.106	F	Cl	CH ₃	O	H	
2.107	F	Cl	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	O	H	
2.108	F	Cl	CH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.109	F	Cl	CH ₂ C(CN)(CH ₃)COOC ₂ H ₅	O	H	
2.110	F	Cl	CH ₂ C(CH ₃)(COOC ₂ H ₅) ₂	O	H	
2.111	F	Cl	CH ₂ OCH ₃	O	H	
2.112	F	Cl	CH ₂ OCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	

Ex. No.	R ₂	R ₃	R ₄	X ₁ = X ₂	R ₅	m.p. or R _f on silica gel
2.113	F	Cl	CH ₂ NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.114	F	Cl	CH ₂ CH ₂ CN	O	H	
2.115	F	Cl	CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	O	H	
2.116	F	Cl	CH ₂ CH(CH ₃)-COOC ₂ H ₅	O	H	
2.117	F	Cl	CH=CH-CN	O	H	
2.118	F	Cl	CH=CH-COOC ₂ H ₅	O	H	
2.119	F	Cl	CH=C(Br)-COOC ₂ H ₅	O	H	
2.156	F	Cl	COOC(CH ₃) ₃	O	H	0.19, ethylacetate-hexane (1:1)
2.157	F	Cl	COOCH ₂ CH ₂ CN	O	H	108-110°
2.158	F	Cl	OCH(CH ₃)C≡C-C(CH ₃) ₃	O	H	0.24, ethylacetate-hexane (1:1)
2.159	F	Cl	OC(CH ₃) ₂ C≡CH	O	H	133-134°
2.160	F	Cl	CONHC(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	O	H	142°

PART B: Compounds of the formula I wherein A and R₆ join together to form -N(CX₂) so oriented such that N is tied to the C(X₁) moiety of formula I, and the moiety 2-R₂-4-R₃-5-R₄-phenyl is represented below as Ar.

Ex.	Ar	X ₁ = X ₂	(R ₅) _n	m.p. or Rf on silica gel
2.120	5-F-indan-1-on-6-yl	0	H	
2.121	4-(C ₂ H ₅ OOC-CH ₂)-7-F-Ar ₁	0	H	
2.122	4-(CH ₃ OCH ₂)-7-F-Ar ₁	0	H	
2.123	4-(CNCH ₂)-7-F-Ar ₁	0	H	
2.124	4-CH ₃ -7-F-Ar ₁	0	H	
2.125	4-allyl-7-F-Ar ₁	0	H	
2.126	4-CH ₂ -(tetrahydropyran-4-yl)-7-F-Ar ₁	0	H	
2.127	4-CH ₂ -(5,6-dihydro-2-H-thiin-3-yl)	0	H	
2.128	4-CH ₂ -(2-pyridyl)-7-F-Ar ₁	0	H	

Ex. No.	Ar	$X_1 = X_2$	$(R_5)_n$	m.p. or Rf on silica gel
2.129	4-(pyrazin-2-yl-methyl)-7-F-Ar ₁	O	H	
2.130	2,2,5-tri-F-benzo[d]-dioxole-6-yl	O	H	
2.131	4-CH ₃ -7-F-benzo[e]-1,3-dioxine-6-yl	O	H	
2.132	4-(2-propynyl)-7-F-benzo[b]-1,4-thiazin-3-on-6-yl	O	H	
2.133	4-(2-propynyl)-7-F-Ar ₁	O	H	212-214°
2.134	1-(2-propynyl)-6-F-Ar ₂	O	H	
2.135	1-allyl-6-F-Ar ₂	O	H	
2.136	1-(2-propynyl)-6-F-Ar ₃	O	H	
2.137	1-allyl-6-F-Ar ₃	O	H	
2.138	1-allyl-6-F-quinoline-2(1H)-on-7-yl	O	H	

Ex.	Ar	$X_1 = X_2$	$(R_5)_n$ m.p. or Rf on silica gel
2.139	3-(2-propynyl)-6-F-benzo[d]-1,3-oxazole-2(3H)-on-5-yl	O	H
2.140	4-(1,2-oxazole-3-yl-CH ₂)-7-F-Ar ₁	O	H
2.141	4-(5-CH ₃ -1,2,4-oxadiazol-3-yl-CH ₂)-7-F-Ar ₁	O	H
2.142	3-(1,2-oxazole-3-yl-CH ₂)-6-F-Ar ₄	O	H
2.143	3-(2-pyridyl-CH ₂)-6-F-Ar ₄	O	H
2.144	5-F-2,3-dihydro-benzo[b]furan-6-yl	O	H
2.145	5-F-1-CH ₃ -indol-6-yl	O	H
2.146	1-(2-propynyl)-5-F-benzo[d]pyrazol-6-yl	O	H
2.147	1-(2-propynyl)-5-F-benzo[d]-1,2,3-triazol-6-yl	O	H
2.148	1-allyl-5-F-1,3-dihydro-indol-2-on-6-yl	O	H

(R_S)_n m.p. or Rf on silica gelX₁ = X₂

Ex. Ar

No.

2.149 5-F-1,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-on-6-yl

H

O

2.150 5-F-benzo[d]imidazol-2(1H,3H)-on-6-yl

H

O

2.151 5-F-1-(2-propynyl)-1H-indol-2,3-dion-6-yl

H

O

2.152 6-F-chroman-7-yl

H

O

2.153 6-F-2,3-dihydrobenzo[b]-1,4-dioxin-7-yl

H

O

2.154 6-F-1-(2-propynyl)-3,4-dihydroquinolin-2(1H)-on-7-yl

H

O

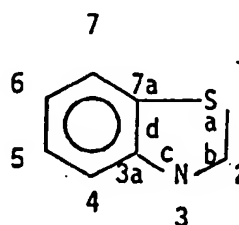
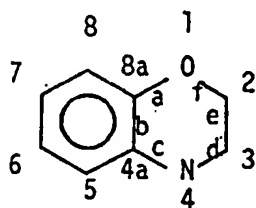
2.155 7-F-4-isopropyl-chromen-2-on-6-yl

H

O

Key to Abbreviations

- (1) isomeric mixture of 4- and 5-substituted compound
 (2) Ar = 2-R₂-4-R₃-5-R₄-phenyl
 (3) Ar₁ = 2,4-dihydro-benzo[b]-1,4-oxazin-3-on-6-yl
 (4) Ar₂ = 3,4-dihydro-2H-quinoxalin-2-on-7-yl
 (5) Ar₃ = 1 H-quinoxalin-2-on-7-yl
 (6) Ar₄ = Benzo[d]-1,3-thiazol-2(3H)-on-5-yl
 (7) numbering convention

**INTERMEDIATE COMPOUNDS**Example 3

2-chloro-4-fluoro-5-(4,5,8,8a-tetrahydro-1,3-dioximidazo[1,5a]-pyridine-2(3H)-yl)-benzoic acid-1-methylethylester

To the stirred solution of 1,9 g (0,0135 mol) of 1,2,3,6-tetrahydro-2-pyridinecarboxylic acid-methyl ester in 50 ml of dry toluene, which contains 1,2 ml of triethylamine, are added without cooling 3,47 g (0.0135 mol) of 2-chloro-4-fluoro-5-isocyanato-benzoic acid-1-methylethylester in 100 ml of dry toluene.

When all the isocyanate has been introduced the resulting reaction solution is stirred at room temperature for a period of 18 hours and is then evaporated in vacuo. The remaining viscous liquid is homogeneous by TLC (R_f = 0,38 on silica gel, with ethyl acetate/hexane 1:1) and can be used for the preparation of the final product without further purification.

Example 4:

4,5-Epoxy-2-piperidinecarboxylic acid-methyl ester

To 2,8 g (0,02 mol) of 1,2,3,6-tetrahydro-2-pyridinecarboxylic acid-methyl ester in 20 ml of dry methylene chloride (CH₂Cl₂) is added dropwise, without cooling, the dried (Na₂SO₄) solution of 4,3 g of m-chloroperbenzoic acid (80 %; 0.02 mol) in 100 ml of dry CH₂Cl₂. After the exothermic (35°) reaction has subsided, the reaction solution is allowed to cool to ambient and is kept at that temperature in darkness for 6 days. the reaction mixture is then treated with 140 ml of water which contains 14 g of KKH CO₃ and 1,5 g of NaHSO₃.

The organic layer is separated and washed with 100 ml water.

The residue left on rotevaporation of the dried (Na₂SO₄) methylene chloride is subjected to column chromatography on silica gel. Elution with diethyl ether furnishes the title compound, which, upon trituration with diethyl ether, has a m.p. of 104-106°.

Biology

The herbicidal activity of the compounds of this application is demonstrated by experiments carried out for the pre-emergence and post-emergence control of a variety of weeds. Such weeds include Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflux, Sinapis alba, Solanum nigrum, Bromus tectorum, Setaria viridis, Avena fatua, and Echinochloa crus-galli.

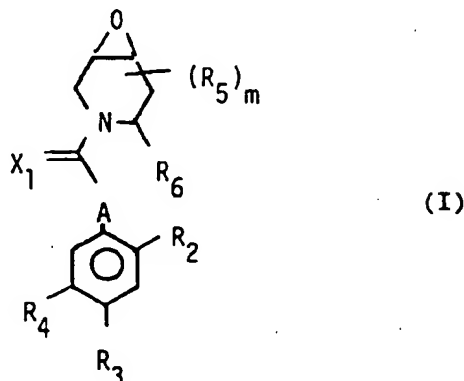
In pre-emergence testing, small plastic greenhouse pots filled with dry soil are seeded with the various weed seeds. Twenty-four hours or less after the seeding, the pots are sprayed with water until the soil is wet and the test compounds formulated as aqueous emulsions of acetone solutions containing emulsifiers are sprayed at the indicated concentrations emulsifiers are sprayed on the surface of the soil. After spraying, the soil containers are placed in the greenhouse and provided with supplementary heat as required and daily or more frequent watering. The plants are maintained under these conditions for a period of from 14 to 21 days, at which time the conditions of the plants and the degree of injury to the plants is rated.

In post-emergence testing, the compounds to be tested are formulated as aqueous emulsions and sprayed on the foliage of the various weed species that have attained a prescribed size. After spraying, the plants are placed in a greenhouse and watered daily or more frequently. Water is not applied to the foliage of the treated plants. The severity of the injury is determined 21 days after treatment and is rated.

In general, the compounds of this application demonstrate good activity against most of the weed varieties noted above. They are particularly active against *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus* and *Solanum nigrum*, in both pre- and post-emergence testing.

Claims

1. A compound of the formula (I)



wherein

R_2 is halo or hydrogen;

R_3 is halo, cyano or C_{1-4} alkyl;

R_4 is H; halo; NO_2 ; NH_2 ; CN; C_{1-6} alkyl optionally substituted by CN; C_{2-6} alkenyl optionally substituted by CN; C_{2-6} alkynyl; C_{2-6} alkoxycarbonyl C_{1-4} alkyl, whereby the carbon atom of the alkyl group alpha to the alkoxycarbonyl group may be substituted with one more C_{2-6} alkoxycarbonyl groups or a cyano group; C_{2-6} alkoxycarbonyl C_{1-4} alkoxy C_{1-4} alkyl; C_{2-6} alkoxycarbonyl C_{2-6} alkenyl, whereby the alkenyl group is optionally substituted by halogen; C_{1-4} alkylthio C_{1-4} alkyl; C_{1-4} alkylsulfonyl C_{1-4} alkyl; C_{1-4} alkylsulfonyl; C_{1-4} alkylsulfonyloxy; C_{1-4} alkoxy C_{1-4} alkoxy; $O(C_{1-4}alkylene)_nR_7$; $S(C_{1-4}alkylene)_nR_7$; $OCH(SR_8)COOR_9$; $NR_{10}R_{11}$; $COOR_{12}$; $C(O)NR_{13}R_{13'}$; $C(O)R_{14}$; or R_{15} ;

or R_3 and R_4 join together with the phenyl ring to form a bicyclic ring containing nine to ten ring atoms, one to three of said ring atoms optionally being selected from oxygen, nitrogen and sulfur, and optionally being substituted with one or more groups selected from C_{2-8} alkynyl, halo, oxo, C_{1-4} alkylene- R_{16} , and C_{2-8} alkenyl and C_{1-6} alkyl which is itself optionally substituted by C_{2-6} alkoxycarbonyl, C_{1-4} alkoxy or CN;

R_5 is H, C_{1-4} alkyl; halogen; OH; C_{2-4} alkenyl; or oxo;

R_6 is COOH, COOW, COSW, COON=CWW'; CONHSO₂W; CONHOCH₂COOW; COOCH₂OCOW; COOCHWOCOW'; or CONHOCH₂COOH;

A is NH;

or A and R_6 join together to form -N-C(X_2)- so oriented such that N is tied to the C(X_1) moiety of formula (I);

R_7 is H; C_{1-4} alkyl, C_{2-6} alkenyl, C_{2-6} alkynyl, or C_{3-8} cycloalkyl, which hydrocarbonyl is unsubstituted or substituted by one or more halo or by CN; cyclopentanonyl; phenyl optionally substituted by O- C_{1-4} alky-

lene-COOR₈; C₂₋₆alkanoyl; C₂₋₆alkoxycarbonyl wherein the alkoxy is optionally substituted by C₁₋₄alkylthio; C(O)NR₈R₈'; C(=NOR₈)COOR₈'; P(O)(OR₈)OR₈'; R₁₅; C(O)R₁₅; or cyclopentoxycarbonyl;

R₈ and R₈' independently are C₁₋₄alkyl;

R₉ is C₁₋₄alkyl optionally substituted by one or more halo;

R₁₀ is H or C₁₋₄alkyl;

R₁₁ is H; C₁₋₄alkyl, optionally substituted by P(O)(OR₈)R₈'; C₂₋₆alkanoyl; C₂₋₆alkoxycarbonyl; or C₂₋₆alkoxycarbonylC₁₋₄alkyl;

R₁₂ is N=C₂₋₆alkylidene; or C₁₋₄alkyl optionally substituted by one or more groups selected from halo, C₁₋₄alkoxy, CN, tri(C₁₋₄alkyl)silyloxy, tri(C₁₋₄alkyl)silyl, C₂₋₆alkoxycarbonyl, P(O)(OR₈)OR₈', C₂₋₆alkanoyloxy, and di(C₁₋₄alkyl)aminocarbonyloxy in which both alkyl groups may be tied together to form a saturated 5 to 6 membered heteroring optionally containing one further heteroatom selected from O, S and N, and in which any further N-heteroatom present may, depending on the hydrogenation degree of the heteroring, bear a hydrogen or a C₁₋₄alkyl group;

R₁₃ is H or C₁₋₄alkyl; and

R₁₃' is H, C₁₋₄alkyl optionally substituted by halo, C₁₋₄alkoxy, phenyl, CHO, C₂₋₆alkanoyl, C₁₋₄alkylsulfonyl, C₂₋₆alkoxycarbonylC₁₋₄alkyl or C₂₋₆alkoxycarbonyl-C₁₋₄alkoxy;

or R₁₃ and R₁₃' together form a 4 to 6 membered heteroring optionally containing one or two further heteroatoms selected from O, S and N, whereby, depending on the hydrogenation degree of the heteroring, any further N-heteroatom may bear hydrogen or be substituted by C₁₋₄alkyl;

R₁₄ is H or C₁₋₄alkyl;

R₁₅ is a heterocyclic ring having 5 or 6 ring atoms, one to three of said ring atom being selected from oxygen, sulfur and nitrogen, which ring is optionally substituted with one or more groups selected from C₁₋₄alkyl and C₂₋₆alkoxycarbonyl;

R₁₆ is tetrahydropyranyl, 5,6-dihydro-2H-thieryl, pyridyl, pyrazinyl, oxazolyl, or oxadiazolyl all of which are optionally substituted with C₁₋₄alkyl;

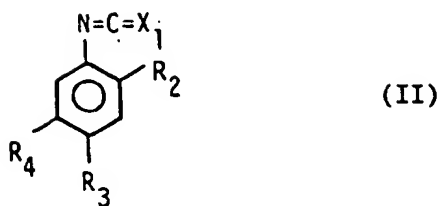
W and W' are independently C₁₋₄alkyl, C₂₋₆alkenyl, C₂₋₆alkinyl, or phenyl, each of which is optionally substituted by CN, C₁₋₄alkoxy or one or more halo;

X₁ and X₂ are independently O or S;

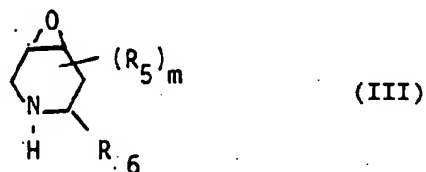
n is 0 or 1; and

m is 0 to 2.

2. A compound of formula (I) according to claim 1 wherein A and R₈ join together to form -N-C(X₂)-.
3. A compound of formula (I) according to any one of claims 1-2 wherein X₁ and X₂ are oxygen.
4. A compound of formula (I) according to any one of claims 1-3 wherein R₂ is chlorine or fluorine.
5. A compound of formula (I) according to any one of claims 1-4 wherein R₃ is bromine, chlorine, fluorine, methyl or cyano.
6. A compound of formula (I) according to any one of claims 1-5 wherein R₄ is COOR₁₂, OR₇ or CONR₁₃R₁₃', R₇ is C₁₋₄alkyl, C₂₋₆alkenyl or C₂₋₆alkinyl, R₁₂ is C₁₋₄alkyl optionally substituted by halo or CN, R₁₃ is H and R₁₃' is C₁₋₄alkyl optionally substituted by halo.
7. A compound of formula (I) according to any one of claims 1-3 wherein R₃ and R₄ join together to form a benzoxazinone optionally substituted by C₂₋₆alkinyl.
8. A compound of formula (I) according to any one of claims 1-7 wherein R₆ is hydrogen or fluorine.
9. A process of preparing a compound of formula (I) according to claim 1 comprising reacting a compound of the formula (II)

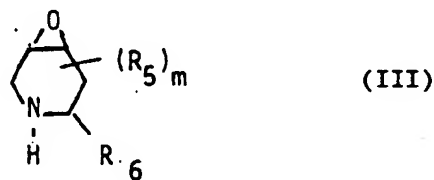


10 wherein R_{2-4} and X_1 are as defined in Claim 1, with a compound of the formula (III)



20 wherein R_{5-6} and m are as defined in Claim 1.

10. A herbicidal composition comprising a compound of formula (I) as defined in any one of Claims 1-8 and an agriculturally acceptable carrier.
- 25 11. A method of combatting weeds which comprises applying to the weeds or their locus a herbicidally effective amount of the compound defined in any one of Claims 1-8.
12. A compound of the formula (III)



wherein R_5 , R_6 and m are as defined in Claim 1.

40

45

50

55



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

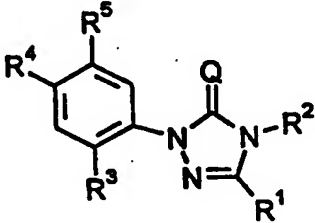
Application Number

EP 92 81 0350

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 104 532 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) * claims 1,8-10 *	1, 10	C07D491/044 C07D491/147 A01N43/90
A	EP-A-0 208 999 (CELANERCK) * page 35; claim 1 *	1	/(C07D491/044, 303:00,221:00) (C07D491/147, 303:00,235:00, 221:00)
P,A	EP-A-0 468 930 (SANDOZ) * claims 1,12 *	1, 10	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
			C07D A01N
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 24 AUGUST 1992	Examiner VOYIAZOGLU D.
<p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons</p> <p>Δ : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 1501 01.92 (P0001)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07D 249/20, C07F 9/6518, C07D 405/12, 409/12, C07F 9/6558, A01N 43/653, 57/24, 47/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22532
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00466		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(30) Prioritätsdaten: P 44 05 614.1 22. Februar 1994 (22.02.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINKER, Karl-Heinz [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 3, D-51377 Leverkusen (DE). FINDEISEN, Kurt [DE/DE]; Dünfelder Strasse 28, D-51375 Leverkusen (DE). HAAS, Wilhelm [DE/DE]; Schürgespfad 19, D-50259 Pulheim (DE). SCHALLNER, Otto [DE/DE]; Noldeweg 22, D-40789 Monheim (DE). WROBLOWSKY, Heinz-Jürgen [DE/DE]; Virneburgstrasse 73, D-40764 Langenfeld (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).			
(54) Title: SUBSTITUTED TRIAZOLINONES AND THEIR USE AS HERBICIDES			
(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE TRIAZOLINONE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE			
(57) Abstract			
<p>New substituted triazolinones have the general formula (I), in which Q stands for oxygen or sulphur, R¹ stands for halogen alkyl, R³ stands for hydrogen or halogen, R⁴ stands for cyano or nitro, R² stands for hydrogen or various substituents and R⁵ stands for various substituents. Also disclosed are methods for producing these triazolinones and their use as herbicides.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I), in welcher Q für Sauerstoff oder Schwefel, R¹ für Halogenalkyl, R³ für Wasserstoff oder Halogen, R⁴ für Cyano oder Nitro, R² für Wasserstoff oder verschiedene Substituenten und R⁵ für verschiedene Substituenten stehen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

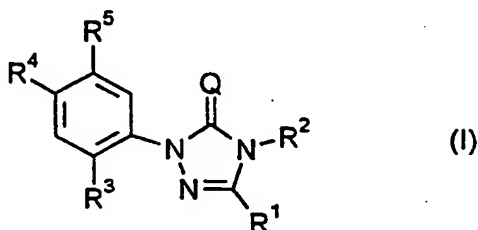
SUBSTITUIERTE TRIAZOLINONE UND IHRE VERWENDUNG ALS HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue substituierte Triazolinone, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

- 5 Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Triazolinone, wie beispielsweise die Verbindung 2-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-methyl-4-propargyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on, herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. EP-A 370332).

Die Wirkung dieser bekannten Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

- 10 Es wurden nun die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gefunden



in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- 15 R¹ für Halogenalkyl steht,

R² für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

R³ für Wasserstoff oder Halogen steht,

- 20 R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und

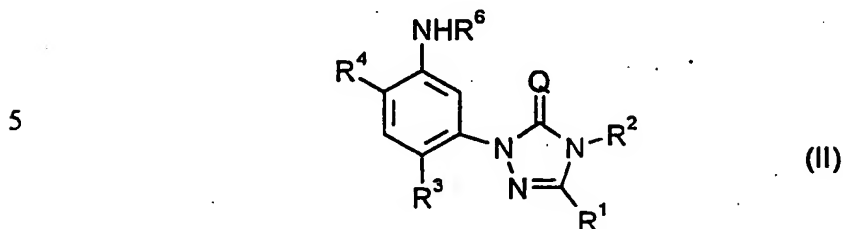
- 5 R^5 für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, Alkylaminooxy, Dialkylaminooxy, Alkylidenaminooxy, Cycloalkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyloxy oder Heterocyclyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht
- $-NR^6R^7$, $-N=CR^8R^9$, $-O-CO-R^{10}$, $-O-CS-R^{10}$, $-O-CHR^{11}-P(O)(OR^{12})_2$,
wobei
- 10 R^6 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, oder für die Gruppierung $-CO-R^{13}$ steht, worin
- 15 R^{13} für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy, für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl oder Heterocyclylalkyl steht,
- R^7 für die Gruppierung $-(CO)_n-R^{13}$ steht, worin
- R^{13} die oben angegebene Bedeutung hat und
- n für die Zahlen 1 oder 2 steht,
- 20 R^8 für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,
- R^9 für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
- R^{10} für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, für Alkoxy, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 25 R^{11} für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heterocyclyl steht, und

- 3 -

R^{12} für Alkyl steht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

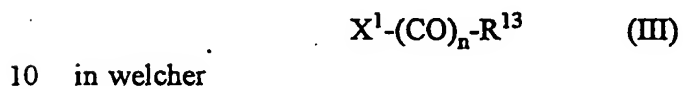
(a) Aminoaryltriazolinone der allgemeinen Formel (II)



in welcher

Q , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

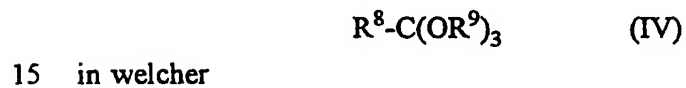
mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)



n und R^{13} die oben angegebene Bedeutung haben und

X^1 für Halogen steht,

oder mit Orthoestern der allgemeinen Formel (IV)

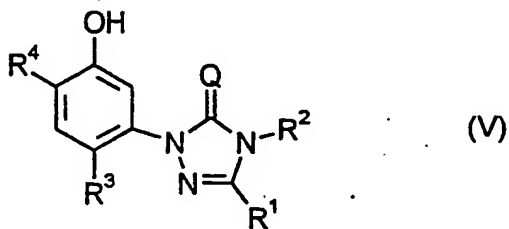


R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder wenn man

(b) Hydroxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (V)



in welcher

5 Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

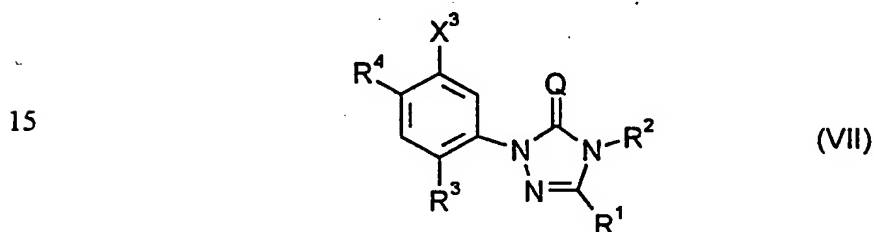
R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung hat und

10 X² für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder wenn man

(c) Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VII)

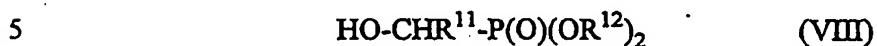


in welcher

Q , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^3 für Halogen steht,

mit Hydroxyalkylphosphonsäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

R^{11} und R^{12} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

- 10 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) interessante herbizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen substituierten Triazolinone der allgemeinen Formel (I) eine erheblich bessere herbizide Wirksamkeit gegenüber Problemunkräutern im Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten

- 15 substituierten Triazolinonen, wie beispielsweise die Verbindung 2-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-methyl-4-propargyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 20 R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,
- R^2 für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes
- 25 Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für geradketti-

ges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

15 R^3 für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

R^4 für Cyano oder Nitro steht, und

20 R^5 für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminooxy, Di(C_1 - C_4 -alkyl)-aminooxy, C_1 - C_6 -Alkylidenaminooxy oder C_5 - C_6 -Cycloalkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_5 - C_6 -Cycloalkenyl-oxy, Perhydrofuranlyoxy oder Perhydropyranlyoxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

$-NR^6R^7$, $-N=CR^8R^9$, $-O-CO-R^{10}$, $-O-CS-R^{10}$, $-O-CHR^{11}-P(O)(OR^{12})_2$, wobei

25 R^6 für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für die Gruppierung $-CO-R^{13}$ steht, worin

30 R^{13} für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlen-

- 5 stoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in Frage kommen:
- 10 Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl;
- 15
- 20
- R⁷ für die Gruppierung $-(CO)_n-R^{13}$ steht, worin
- R¹³ die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung hat und
- n für die Zahlen 1 oder 2 steht,
- 25 R⁸ für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino, jeweils mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
- 30 R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy oder Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

wobei die oben unter R^6 als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,

5 R^{11} für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R^6 als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und

R^{12} für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

10 Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,

15 R^2 für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor
20 oder Chlor -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkynyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für jeweils
25 gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor oder Chlor - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,
30

R³ für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und

5 R⁵ für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Chlorsulfonyl, C₁-C₄-Alkyl-aminooxy, Di-(C₁-C₃-alkyl)-aminooxy, C₁-C₄-Alkyliden-aminooxy, C₅-C₆-Cycloalkyldenaminooxy, C₅-C₆-Cycloalkenyloxy, Tetrahydrofuranyloxy, Perhydropyranyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR⁶R⁷, -N=CR⁸R⁹, -O-CO-R¹⁰, -O-CS-R¹⁰, -O-CHR¹¹-P(O)(OR¹²)₂,
wobei

10 R⁶ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin

15 R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Furyl, Thienyl oder
20 Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in Frage kommen:

25 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere
30 Fluor- und/oder Chloratomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils

5 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen -insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen substituiertes Phenyl;

10 R^7 für die Gruppierung $-(CO)_n-R^{13}$ steht, worin

R^{13} die oben als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat und

n für die Zahlen 1 oder 2 steht,

15 R^8 für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R^9 für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

20 R^{10} für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy oder Alkylamino oder Dialkylamino, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei die oben unter R^6 als insbesondere bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,

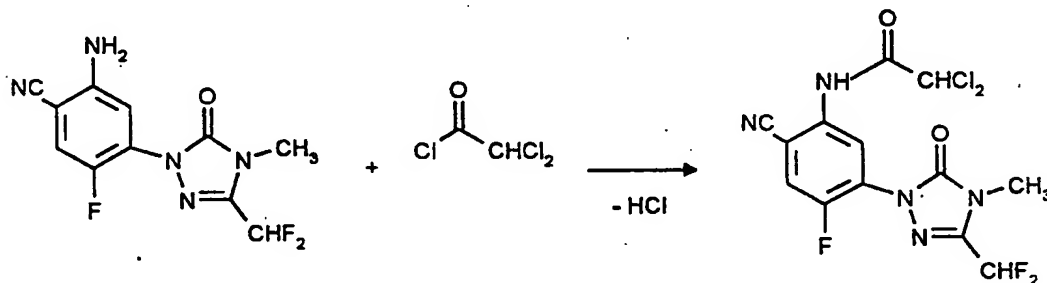
25 R^{11} für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R^6 als besonders bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und

R^{12} für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

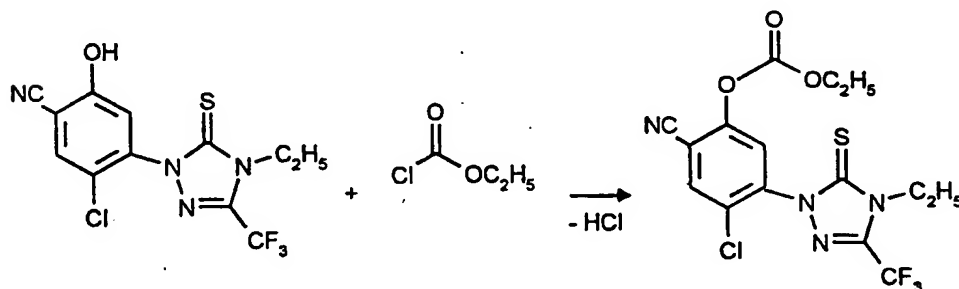
Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

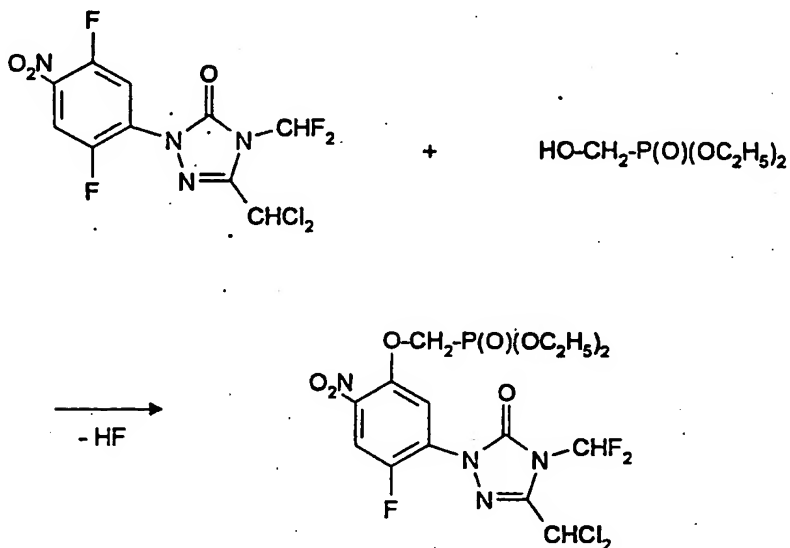
Verwendet man für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) beispielsweise 2-(5-Amino-4-cyano-2-fluor-phenyl)-5-difluormethyl-4-methyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Dichloracetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) beispielsweise 2-(2-Chlor-4-cyano-5-hydroxy-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion und Chlorameisensäure-ethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) beispielsweise 2-(2,5-Difluor-4-nitro-phenyl)-5-dichlormethyl-4-difluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Hydroxymethan-phosphonsäure-diethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoaryltriazolinone sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁶ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R¹, R², R³, R⁴ und R⁶ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand älterer, noch nicht vorveröffentlichter Patentanmeldungen.

Man erhält die Aminoaryltriazolinone der allgemeinen Formel (II), wenn man Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VIII) - oben - mit Ammoniak gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylsulfoxid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

- Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter gegebenenfalls als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurehalogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (II) haben n und R^{13} vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für n und R^{13} angegeben wurden;

X^1 steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannte organische Synthesekalorien.

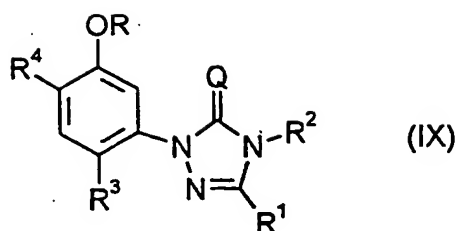
- Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) gegebenenfalls weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Orthoester sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben R^8 und R^9 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R^8 und R^9 angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannte organische Synthesekalorien.

- Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyaryltriazolinone sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) haben Q , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 angegeben wurden.

- Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand einer älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (vgl. DE-P 4238125/LeA 29445 vom 12.11.1992).

Man erhält die Hydroxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (V), wenn man Alkoxyaryltriazolinone der allgemeinen Formel (IX)



in welcher

Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R für Alkyl (vorzugsweise für Methyl oder Ethyl) steht,

- 5 mit einem Entalkylierungsmittel, wie z.B. Bor(III)-bromid, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umgesetzt und auf übliche Weise aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

- 10 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Säurehalogenide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) hat R¹⁰ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹⁰ angegeben wurde;

- 15 X² steht vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.

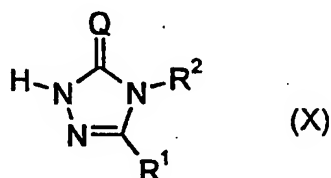
Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannte organische Synthesekemikalien.

- 20 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenaryltriazolinone sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In der Formel (VII) haben Q, R¹, R², R³ und R⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q, R¹, R², R³ und R⁴ angegeben wurden;

X^3 steht vorzugsweise für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind jedoch Gegenstand einer älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung.

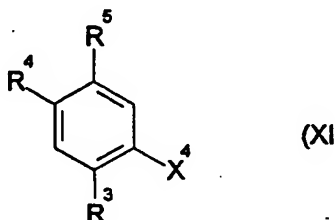
Man erhält die Halogenaryltriazolinone der allgemeinen Formel (VII), wenn man
5 Triazolinone der allgemeinen Formel (X)



in welcher

Q , R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenarenen der allgemeinen Formel (XI)



in welcher

R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^4 für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht,

15 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylsulfoxid und in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt und auf übliche Weise aufarbeitet (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyalkylphosphonsäureester sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben R^{11} und R^{12} vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung
5 der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für R^{11} und R^{12} angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannte organische Synthesekalorien.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a),
10 (b) und (c) kommen die üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether,
15 Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie
20 Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als solche kommen für die Umsetzung
25 mit den Säurehalogeniden der Formel (III) alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat,
30 Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie basische organische Stickstoff-

verbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- 5 Für die Umsetzung mit den Orthoestern der Formel (IV) werden als Reaktionshilfsmittel im allgemeinen saure Katalysatoren eingesetzt. Vorzugsweise kommen hierbei starke Protonensäuren, wie z.B. Salzsäure bzw. Hydrogenchlorid, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure in Betracht.

- 10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 100°C.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (a) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem
15 Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im
20 allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

- 25 Die erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkali- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natriummethylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat,
30

Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat sowie basische organische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden im allgemeinen unter Normaldurchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliantes, Desiccants, Krautabtötmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewandten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

- Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium,
- 5 Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

- 10 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

- 15 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- 20 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht-
- 25 und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, wie z. Bsp. in Weizen und Gerste sowohl im Vor-

- 30 auflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen die Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirksamkeit, beispielsweise gegen *pyricularia oryzae*, *phytophthora infestans* und *venturia inaequalis*.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie
- 5 Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.
- 10

- Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische
- 15 Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und
- 20 pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

- 25 z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit
- 30 sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben

- und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Disper-
- 5 gierungsmittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische
- 10 Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- 15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich
- 20 sind.

- Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester,
- 25 wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und
- 30 Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlor-

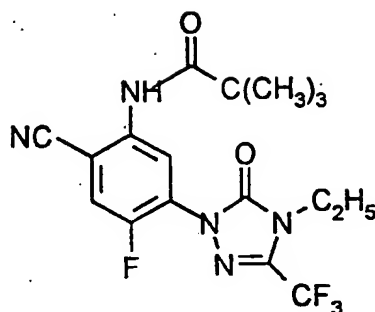
- toluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil;
- 5 Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate;
- 10 Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und
- 15 Tridiphane.
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus
- 20 durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auf-
- 25 laufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

- Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Boden-
- 30 fläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

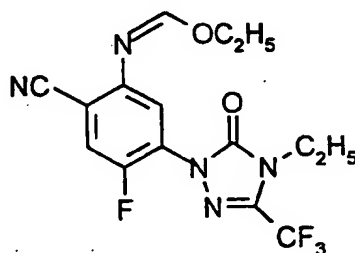
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

(Verfahren (a))

- 5 3,15 g (0,01 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-amino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 50 ml Acetonitril mit 1,01 g (0,01 Mol) Triethylamin vorgelegt und unter Rühren mit 1,21 g (0,01 Mol) Trimethylessigsäurechlorid versetzt, 5 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Wasser verrührt, abgesaugt und über eine
- 10 Kieselgelsäure (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäure-ethylester 3:1) gereinigt.

Man erhält 1,7 g (43% der Theorie) 2-[2-Fluor-4-cyano-5-(tert.-butyl-carbonylamino)-phenyl]-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 149°C.

Beispiel 2

15

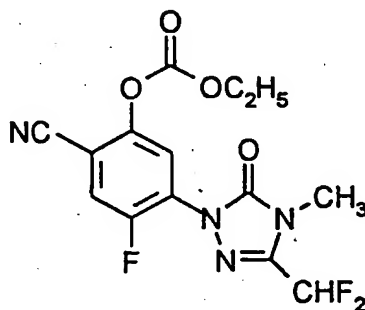
(Verfahren (a))

3,15 g (0,01 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-amino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden mit 0,01 g p-Toluolsulfonsäure in 20 ml

Orthoameisensäure-triethylester 20 Minuten bei Rückflußtemperatur gerührt. Die erkaltete Lösung wird eingengt und aus wenig Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 2 g (54% der Theorie) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-ethoxymethylenamino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelz-
5 punkt 91°C.

Beispiel 3

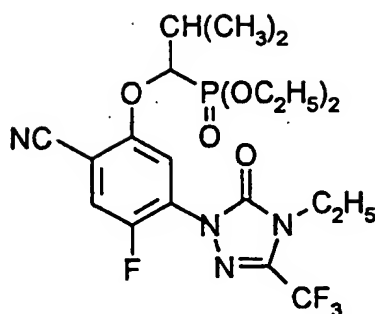


(Verfahren (b))

2 g (0,007 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-hydroxy-phenyl)-4-methyl-5-difluormethyl-
10 2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 50 ml Acetonitril mit 0,23 g (0,0077 Mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffin) versetzt, 20 Minuten bei 20°C gerührt; anschließend werden 0,84 g (0,0077 Mol) Chlorameisensäure-ethylester zugegeben und 8 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt. Nach dem Einengen wird mit
15 Wasser verrührt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Zur Reinigung chromatographiert man über Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1).

Man erhält 0,8 g (32% der Theorie) 2-[2-Fluor-4-cyano-5-(ethoxy-carbonyloxy)-phenyl]-4-methyl-5-difluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Öl.

20 ¹H-NMR (CDCl₃): 3,50; 4,35-4,43; 7,55-7,58 ppm

Beispiel 4

(Verfahren (c))

- 6,3 g (0,03 Mol) 1-Hydroxy-iso-butyl-phosphonsäurediethylester werden in 100 ml
- 5 Acetonitril mit 0,9 g (0,03 Mol) Natriumhydrid (80%ig in Paraffin) versetzt und 20 Minuten bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 3,15 g (0,01 Mol) 2-(2,5-Difluor-4-cyanophenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden 12 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt. Die Mischung verrührt man mit Wasser, saugt das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert aus Cyclohexan um.
- 10 Man erhält 3 g (59% der Theorie) 2-[2-Fluor-4-cyano-5-(1-diethoxyphosphoryl-isobutoxy-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 113°C.
- Analog zu den Beispielen 1 bis 4 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise
- 15 auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

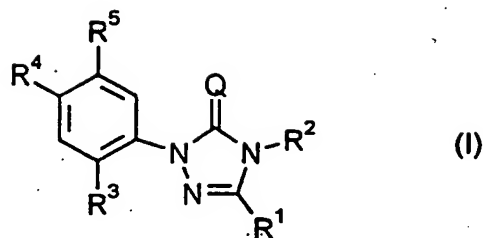
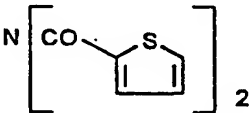
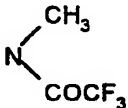
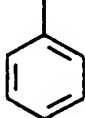
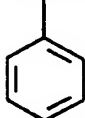

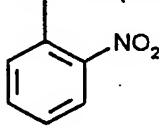





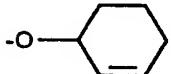
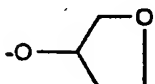
Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

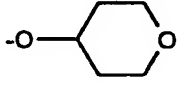
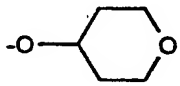
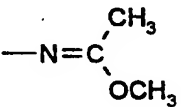
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften	
5	5	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-CO-C ₂ H ₅	O	Fp.: 132°C
	6	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN		O	Fp.: 107°C (Zers.)
	7	CF ₃	CH ₃	F	CN		O	Fp.: 123°C
	8	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCF ₃	O	Fp.: 146°C
	9	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-COCH ₃	O	Fp.: 155°C
10	10	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-COCH(CH ₃) ₂	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): = 1,14; 2,67; 3,36; 7,81; 8,15; 10,27

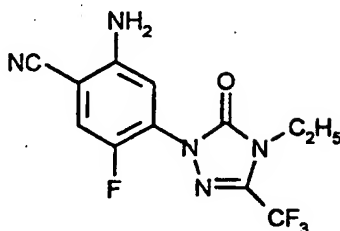
Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
11	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCOC(CH ₃) ₃	O	Fp.: 176°C
12	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-CO-NH ₂	O	Fp.: >250°C
5 13	CF ₃	CH ₃	F	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{COCF}_3 \end{array}$	S	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 3,36; 3,70
14	CF ₃	CH ₃	F	CN	N(COCH ₃) ₂	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,27; 3,38; 8,06; 8,38
15	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCH ₃	O	Fp.: 169°C
16	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{NH-CO} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,85-1,8; 3,90- 3,98; 8,93-8,9
17	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COC(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	O	Fp.: 149°C
10 18	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCH ₂ -Cl	O	Fp.: 121°C
19	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	N(COCH ₃) ₂	O	Fp.: 112°C (Zers.)
20	CHF ₂	C ₂ H ₅	Cl	CN	$\text{NH-CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	S	
21	CHF ₂	CH ₃	F	CN	NH-CO-NH ₂	O	
22	CHF ₂	CH ₃	F	NO ₂	N(COCH ₃) ₂	O	
15 23	CF ₃	CH ₃	F	NO ₂	NH-COC(CH ₃) ₃	O	

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften	
24	CHF ₂	CH ₃	F	CN	N=CH-OC ₂ H ₅	O	Fp.: 149°C	
25	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,95; 3,90-3,96; 7,12-7,15	
5	26	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	N=C(OCH ₃) ₂	O	Fp.: 139°C
	27	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	N-CH-N(CH ₃) ₂	O	
	28	CF ₃	CH ₃	Cl	CN	N=C(OCH ₃) ₂	O	
	29	CF ₃	CH ₃	F	CN	N=C(OC ₂ H ₅) ₂	S	
	30	CF ₃	C ₂ H ₅	F	NO ₂	N=CH-OC ₂ H ₅	O	
10	31	CHF ₂	CH ₃	F	CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	S	
	32	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCOOC ₂ H ₅	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 3,90-4,00; 4,35- 4,45; 7,58-7,60
	33	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCOOCH ₂ -CH ₂ -Cl	O	
	34	CHF ₂	CH ₃	Cl	CN	-OCOOC ₂ H ₅	O	
	35	CF ₃	CH ₃	F	NO ₂	-OCOO C ₂ H ₅	O	
15	36	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCOOC ₂ H ₅	S	
	37	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	O	Fp.: 89°C

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
38	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	O	
39	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	O	
5 40	CHF ₂	CH ₃	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	O	
41	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃	O	Fp.: 90°C
42	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ 	O	
43	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ 	O	
44	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ 	O	
10 45	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	-OCH-PO(OC ₂ H ₅) ₂ 	O	
46	CF ₃	CH ₃	F	CN	-NH-CO-C ₂ H ₅	O	
47	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	N=CH-N(CH ₃) ₂	O	Fp.: 155°C

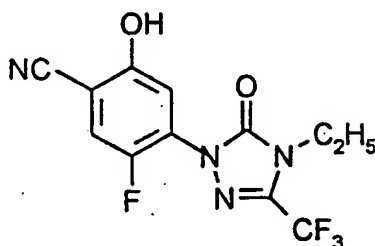
	Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
5	48	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COOC ₂ H ₅	O	Fp.: 112°C
	49	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-COCOOC ₂ H ₅	O	Fp.: 133°C
	50	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN	NH-CHO	O	Fp.: 156°C
	51	CF ₃	CH ₃	F	NO ₂	NH-COCF ₃	O	
	52	CHF ₂	CH ₃	Cl	CN	N(COCH ₃) ₂	O	
	53	CF ₃	CH ₃	F	CN	NH-CO- 	O	
10	54	CF ₃	CH ₃	F	CN	-SCN	O	n _D ²⁰ = 1,5221
	55	CF ₃	CH ₃	F	CN	-SO ₂ Cl	O	Fp.: 205°C
	56	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O-N= 	O	Fp.: 53°C
	57	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O-N(C ₂ H ₅) ₂	S	(amorph)
15	58	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O-N(C ₂ H ₅) ₂	O	Fp.: 78°C
	59	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O- 	S	¹ H-NMR (CDCl ₃ , d): 1,5-2,3; 3,70; 5,0; 5,85; 6,05; 7,75; 8,15
	60	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O- 	O	Fp.: 66°C
	61	CF ₃	CH ₃	F	CN	-O- 	O	Fp.: 86°C

Bsp.- Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Q	physikalische Eigenschaften
62	CF ₃	CH ₃	F	CN		S	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,65; 2,0; 3,5; 3,70; 3,85; 4,75; 7,75; 8,2
63	CF ₃	CH ₃	F	CN		O	Fp.: 128°C
5 64	CF ₃	CH ₃	F	CN	-OCS-N(CH ₃) ₂	O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 3,40; 3,45; 3,50; 7,52-7,60 ppm;
65	CF ₃	C ₂ H ₅	F	CN		O	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 1,95; 3,87; 3,90- 3,98 ppm

Ausgangsstoffe der Formel (II):Beispiel (II-1):

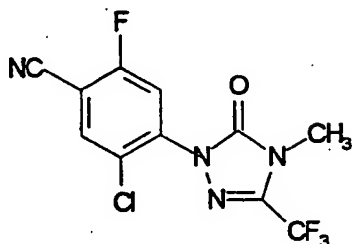
9,54 g (0,03 Mol) 2-(2,5-Difluor-4-cyano-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 150 ml Dimethylsulfoxid auf 120°C erwärmt und 20 Stunden Ammoniak-Gas eingeleitet. Die erkaltete Lösung wird auf Eiswasser gerührt, ausgefallenes Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 5,8 g (61% der Theorie) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-amino-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 193°C.

Ausgangsstoffe der Formel (V):Beispiel (V-1)

- 4,95 g (0,015 Mol) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-methoxy-phenyl)-4-ethyl-5-trifluormethyl-
5 2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on werden in 200 ml Methylenchlorid bei 10°C
vorgelegt und tropfenweise mit einer einmolaren Lösung von 45 g (0,045 Mol)
Bor(III)-bromid in Methylenchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12
Stunden bei 20°C gerührt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Nach
zehnminütigem Rühren wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser
10 gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das
Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

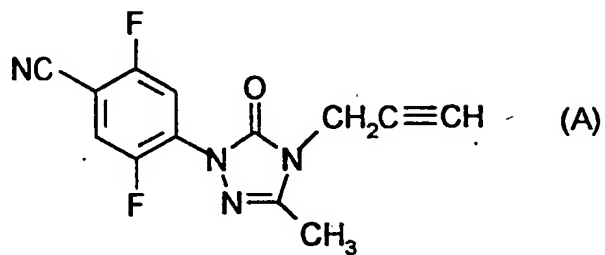
Man erhält 3,1 g (65% der Theorie) 2-(2-Fluor-4-cyano-5-hydroxy-phenyl)-4-ethyl-
5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 195°C.

Ausgangsstoffe der Formel (VII):Beispiel (VII-1)

Zu 5,3 g (0,032 Mol) 4-Methyl-5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on
5 (vgl. z.B. US 3.780.052) und 5,5 g (0,032 Mol) 5-Chlor-2,4-difluorbenzonitril in
100 ml Dimethylsulfoxid gibt man bei Raumtemperatur 5,3 g (0,038 Mol)
Kaliumcarbonat und erwärmt anschließend für 36 Stunden auf 100°C. Zur
Aufarbeitung wird die abgekühlte Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit
verdünnter Salzsäure auf pH 2 gebracht und mehrfach mit Dichlormethan
10 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat
getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Lauf-
mittel: Dichlormethan) chromatographiert.
Man erhält 1,8 g (18% der Theorie) 2-(2-Chlor-4-cyano-5-fluor-phenyl)-4-methyl-
5-trifluormethyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazolin-3-on vom Schmelzpunkt 105°C.

Anwendungsbeispiele:

In den Anwendungsbeispielen wird die folgende Verbindung (A) als Vergleichssubstanz herangezogen:



- 5 2-(4-Cyano-2,5-difluor-phenyl)-5-methyl-4-propargyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on (bekannt aus EP-A 370332).

Beispiel A**Pre-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gew.-Teile Aceton

Emulgator: 1 Gew.-Teil Alkylarylpolglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
- 10
- 15

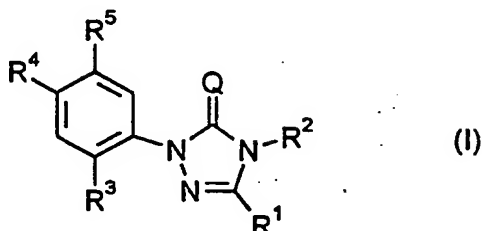
0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

- Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik zeigen in Gerste-(0-10 %) und Weizenkulturen (0 %) in diesem Test z.B.
- 20 die Verbindungen gemäß der Herstellungsbeispiele 4, 13, 17, 25, 26, 37 und 41 gegenüber Unkräutern wie Digitaria (80-95 %), Abutilon (100 %), Chenopodium (95-100 %), Galinsoga (70-100 %), Matricaria (60-100 %), Portulaca (70-100 %), Solanum (80-100 %) und Viola (80-100 %).

Patentansprüche

1. Neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I)



in welcher

5 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

 R¹ für Halogenalkyl steht,

 R² für Wasserstoff, Amino, Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogen-
 10 alkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylidenimino
 oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder
 Cycloalkylalkyl steht,

 R³ für Wasserstoff oder Halogen steht,

 R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und

 R⁵ für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, Alkylaminooxy,
 15 Dialkylaminooxy, Alkylidenaminooxy, Cycloalkylidenaminooxy, für
 jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkenyloxy oder Hetero-
 cyclyoxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder
 Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

-NR⁶R⁷, -N=CR⁸R⁹, -O-CO-R¹⁰, -O-CS-R¹⁰, -O-CHR¹¹-
 P(O)(OR¹²)₂, wobei

20 R⁶ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen
 substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl, oder für die
 Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin

5

R^{13} für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy, für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl oder Heterocyclalkyl steht,

R^7 für die Gruppierung $-(CO)_n-R^{13}$ steht, worin

R^{13} die oben angegebene Bedeutung hat und

n für die Zahlen 1 oder 2 steht,

R^8 für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,

10

R^9 für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino steht,

R^{10} für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, für Alkoxy, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

15

R^{11} für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl oder Heterocyclyl steht, und

R^{12} für Alkyl steht.

2. Neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

20

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,

25

R^2 für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder

5 verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoff-
 atomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis
 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Ha-
 10 logenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod -, für
 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder
 Halogenalkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11
 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor,
 Chlor, Brom oder Iod -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy-
 15 alkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkyl-
 teilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis
 8 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkyl-
 teil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen -
 insbesondere Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod - substituiertes
 Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 8 Kohlenstoff-
 20 atomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoff-
 atomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht,

R⁴ für Cyano oder Nitro steht, und

20 R⁵ für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Halogensulfonyl, C₁-C₆-Alkyl-
 aminooxy, Di(C₁-C₄-alkyl)-aminooxy, C₁-C₆-Alkylidenaminooxy
 oder C₅-C₆-Cycloalkylidenaminooxy, für jeweils gegebenenfalls
 durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-
 C₆-Cycloalkenyloxy, Perhydrofuranyloxy oder Perhydropyranyloxy,
 25 oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff ge-
 bundenen Gruppierungen steht

-NR⁶R⁷, -N=CR⁸R⁹, -O-CO-R¹⁰, -O-CS-R¹⁰, -O-CHR¹¹-
 P(O)(OR¹²)₂, wobei

30 R⁶ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor
 und/oder Chlor substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl
 mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für die
 Gruppierung -CO-R¹³ steht, worin

- 5 R^{13} für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, Phenyl, Naphthyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in
- 10 Frage kommen:
Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halo-
- 15 genalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximino-
- 20 alkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl
- 25 oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes Phenyl;
- R^7 für die Gruppierung $-(CO)_n-R^{13}$ steht, worin
- 30 R^{13} die oben als bevorzugt angegebene Bedeutung hat und
- n für die Zahlen 1 oder 2 steht,

- R^8 für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R^9 für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino, jeweils mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
- 5 R^{10} für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei die oben unter R^6 als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,
- 10 R^{11} für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R^6 als bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und
- 15 R^{12} für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
- 20 3. Neue substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor, Chlor, Brom oder Iod - steht,
- 25 R^2 für Wasserstoff, Amino, Cyano, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 3 bis 4 Kohlenstoff-

5 atomen, für geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkinyl mit
 10 jeweils 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor oder Chlor -, für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkylidenimino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 15 oder für jeweils gegebenenfalls im Cycloalkylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen - insbesondere Fluor oder Chlor - substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und gegebenenfalls 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht,

R^3 für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

R^4 für Cyano oder Nitro steht, und

20 R^5 für Isocyano, Thiocyanato, Sulfo, Chlorsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkylaminooxy, Di- $(C_1$ - C_3 -alkyl)-aminooxy, C_1 - C_4 -Alkylidenaminooxy, C_5 - C_6 -Cycloalkylidenaminooxy, C_5 - C_6 -Cycloalkenyl-oxy, Tetrahydrofuranyloxy, Perhydro-pyranyloxy, oder für eine der nachstehenden über Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Gruppierungen steht

25 $-NR^6R^7$, $-N=CR^8R^9$, $-O-CO-R^{10}$, $-O-CS-R^{10}$, $-O-CHR^{11}$, $P(O)(OR^{12})_2$, wobei

R^6 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppierung $-CO-R^{13}$ steht, worin

30 R^{13} für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes

- 5 Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Amino, für Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Phenyl, Benzyl, Phenylethyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei jeweils als Substituenten in Frage kommen:
- 10 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen - insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxycarbonyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen sowie gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen -insbesondere Fluor- und/oder Chloratomen substituiertes Phenyl;
- 15
- 20
- 25
- 30

R^7 für die Gruppierung $-(CO)_n-R^{13}$ steht, worin

R^{13} die oben als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung hat und

n für die Zahlen 1 oder 2 steht,

R⁸ für Wasserstoff oder für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

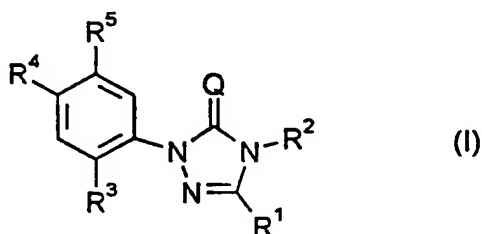
R⁹ für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R¹⁰ für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wobei die oben unter R⁶ als insbesondere bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten auch hier vorzugsweise in Frage kommen,

R¹¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Thienyl oder Pyridyl steht, wobei auch hier die oben unter R⁶ als besonders bevorzugt angegebenen Phenylsubstituenten vorzugsweise in Frage kommen und

R¹² für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

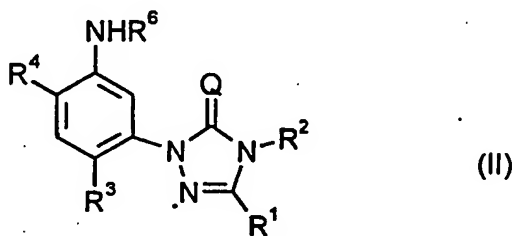
4. Verfahren zur Herstellung neuer substituierter Triazolinone der allgemeinen Formel (I)



in welcher

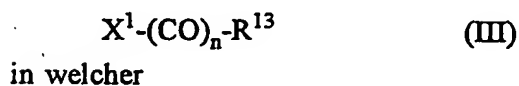
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,
dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Aminoaryltriazolinone der allgemeinen Formel (II)



5 in welcher

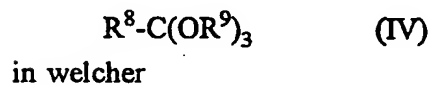
Q, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^6 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (III)



10 n und R^{13} die oben angegebene Bedeutung haben und

X^1 für Halogen steht,

oder mit Orthoestern der allgemeinen Formel (IV)

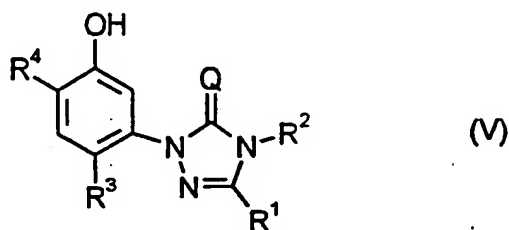


15 R^8 und R^9 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

(b) Hydroxyaryltriazzolinone der allgemeinen Formel (V)



in welcher

Q, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

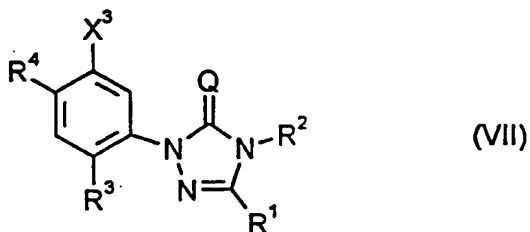
R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung hat und

X² für Halogen steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder daß man

(c) Halogenaryltriazzolinone der allgemeinen Formel (VII)



15

in welcher

Q, R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X^3 für Halogen steht,

mit Hydroxyalkylphosphonsäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



5 in welcher

R^{11} und R^{12} die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

- 10 5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Triazolinon der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5.
- 15 6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5 auf Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
7. Verwendung von substituierten Triazolinonen der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Triazolinone der allgemeinen Formel (I) gemäß der Ansprüche 1 bis 5 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D249/20 C07F9/6518 C07D405/12 C07D409/12 C07F9/6558
A01N43/653 A01N57/24 A01N47/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP-A-0 370 332 (BAYER AG) 30 May 1990 cited in the application see the whole document ---	1-8
P,X	EP-A-0 597 360 (BAYER AG) 18 May 1994 cited in the application see the whole document ---	1-8
P,A	EP-A-0 617 026 (BAYER AG) 28 September 1994 see the whole document ---	1-8
P,A	EP-A-0 609 734 (BAYER AG) 10 August 1994 see the whole document -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1995

Date of mailing of the international search report

16. 06. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00466

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-370332	30-05-90	DE-A- 3839480	31-05-90
		DE-D- 58907343	05-05-94
		JP-A- 2184675	19-07-90
		US-A- 5006148	09-04-91
EP-A-597360	18-05-94	DE-A- 4238125	19-05-94
		BR-A- 9304702	17-05-94
		CA-A- 2102750	13-05-94
		CN-A- 1090847	17-08-94
		JP-A- 7076578	20-03-95
EP-A-617026	28-09-94	DE-A- 4309966	29-09-94
		BR-A- 9401300	08-11-94
		CA-A- 2119673	27-09-94
		CN-A- 1092770	28-09-94
		JP-A- 6340639	13-12-94
EP-A-609734	10-08-94	DE-A- 4303376	11-08-94
		BR-A- 9400432	23-08-94
		CA-A- 2114746	06-08-94
		CN-A- 1091738	07-09-94
		JP-A- 6293744	21-10-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00466

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D249/20 C07F9/6518 C07D405/12 C07D409/12 C07F9/6558
A01N43/653 A01N57/24 A01N47/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D C07F A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP-A-0 370 332 (BAYER AG) 30.Mai 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-8
P,X	EP-A-0 597 360 (BAYER AG) 18.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-8
P,A	EP-A-0 617 026 (BAYER AG) 28.September 1994 siehe das ganze Dokument ----	1-8
P,A	EP-A-0 609 734 (BAYER AG) 10.August 1994 siehe das ganze Dokument -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8.Juni 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16. 06. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00466

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-370332	30-05-90	DE-A- 3839480	31-05-90
		DE-D- 58907343	05-05-94
		JP-A- 2184675	19-07-90
		US-A- 5006148	09-04-91
EP-A-597360	18-05-94	DE-A- 4238125	19-05-94
		BR-A- 9304702	17-05-94
		CA-A- 2102750	13-05-94
		CN-A- 1090847	17-08-94
		JP-A- 7076578	20-03-95
EP-A-617026	28-09-94	DE-A- 4309966	29-09-94
		BR-A- 9401300	08-11-94
		CA-A- 2119673	27-09-94
		CN-A- 1092770	28-09-94
		JP-A- 6340639	13-12-94
EP-A-609734	10-08-94	DE-A- 4303376	11-08-94
		BR-A- 9400432	23-08-94
		CA-A- 2114746	06-08-94
		CN-A- 1091738	07-09-94
		JP-A- 6293744	21-10-94